

# **Tritiumspeicherung in ZrCo**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
**Uwe Alwin Besserer**  
aus Karlsruhe

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 17. Januar 2003 angenommen

Erstgutachter  
Zweitgutachter  
Drittgutachter

Prof. Dr. R. Brandt  
Prof. Dr. W. Ensinger  
Dr. R.-D. Penzhorn

Tag der mündlichen Prüfung war der 22. Januar 2003

## **Inhaltsangabe**

<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1 Weltweite Energieversorgung	3
1.2 Energiegewinnung durch Kernfusion	3
1.3 Das SDS von ITER-FEAT	9
1.4 Eigenschaften von Tritium	11
1.5 Verfahren der Wasserstoffspeicherung	12
<b>2. Problemstellung</b>	<b>14</b>
<b>3. Grundlagen</b>	<b>16</b>
3.1 Bildung von Metallhydriden	16
3.1.1 Allgemeines	16
3.1.2 Thermodynamik	17
3.1.3 Kinetik	23
3.2 Metalle und Metallegierungen für die Tritiumspeicherung	23
3.2.1 Uran	23
3.2.2 Palladium	25
3.2.3 Titan, Zirkonium	25
3.2.4 Vanadium	25
3.2.5 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$	26
3.2.6 ZrNi	26
3.2.7 ZrCo	26
3.3 Das System Zirkonium/Kobalt-Wasserstoff: Stand der Kenntnisse	28
3.3.1 Allgemein	28
3.3.2 Speichereigenschaften	29
3.3.3 Disproportionierung	36

<b>4 Experimentelle Arbeiten</b>	<b>40</b>
4.1 Versuchsaufbauten	40
4.1.1 Das Tritiumlabor	40
4.1.2 Das Tritiumlager	43
4.1.3 Das Tritium-Transfersystem	46
4.1.4 Das Tritiummesstechnik - System	48
4.1.5 Anlage für Experimente mit nicht radioaktiven Wasserstoffisotopen	48
4.1.6 Spezielle Messgeräte	50
4.1.6.1 Partikelgrößenanalysator	50
4.1.6.2 Präzisionsmanometer	51
4.1.6.3 Tritiumkalorimeter	52
4.2 Versuchsdurchführung	53
4.2.1 Darstellung von ZrCo-Pulver	53
4.2.1.1 Hydrierzyklen	54
4.2.1.2 Kinetik und Umsatz der Hydridbildung	57
4.2.1.3 Partikelgröße und Schüttvolumen	59
4.2.2. Isothermen bei Raumtemperatur	63
4.2.2.1 Der Getterbehälter	63
4.2.2.1 Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes	66
4.2.2.2 Bestimmung der Isotopenabhängigkeit	67
4.2.3 Disproportionierung	69
4.2.3.1 Bestimmung der Grenztemperatur	71
4.2.3.2 Beweis der vollständigen Regenerierbarkeit	73
4.2.3.3 Isotopenabhängigkeit von Disproportionierung und Regeneration	77
4.2.4 Isotopieeffekte bei der Desorption	82
4.2.5 Ermittlung des Restinventars	84
4.2.6 Verhalten gegenüber Luft	88
4.2.7 Vergleich Uran / ZrCo	89
4.2.7.1 Gettergeschwindigkeit	89
4.2.7.2 Freisetzungsgeschwindigkeit	91
4.2.7.3 Verhalten der Legierung gegenüber Luft	97
4.2.7.4 Restinventare	97

<b>5. Diskussion</b>	<b>100</b>
<b>6. Meßfehler und Unsicherheiten</b>	<b>104</b>
<b>7. Literatur</b>	<b>106</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>111</b>
8.1 Tritiumdaten	111
8.1.1 Umrechnung von Mengen und Volumenangaben für Tritium	111
8.1.2 Kerneigenschaften	
8.2 Verwendete Abkürzungen und Symbole	112

## **Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die intermetallische Verbindung ZrCo hinsichtlich ihrer Eignung als Tritiumspeicher im SDS des Brennstoffkreislaufes von ITER untersucht.

Zunächst wurde ein einfaches Verfahren für die Herstellung ausreichend großer Mengen von ZrCo-Hydrid gleicher Qualität entwickelt und der Einfluss der Anzahl von Sorptions/Desorptionszyklen auf Reaktionsgeschwindigkeit, Umsatz und Partikelgröße des gebildeten Metallhydrids untersucht. Hierzu wurde ein Gußteil einer Legierung, bestehend aus jeweils 50% Zr und Co, mit einer Drehmaschine zerspant und die erzeugten Späne hydriert. Bereits beim ersten Hydriervorgang wurde der maximale Gleichgewichtsumsatz (300 K, 75 mbar) von 90% erreicht. Nach 7 Hydrierzyklen war das Material ein feines Pulver aus Partikeln mit einem kleinsten charakteristischen Durchmesser von über 0,9  $\mu\text{m}$  und einer Schüttdichte von 2,6 g/cm<sup>3</sup>.

Die Konzentration-Druck-Isothermen der Systeme ZrCo/H<sub>2</sub>, ZrCo/D<sub>2</sub>, ZrCo/T<sub>2</sub>, wurden erstmals bei Raumtemperatur gemessen und miteinander verglichen. Dabei zeigte der Konzentrations-Druck-Verlauf des Systems ZrCoQ<sub>x</sub>/Q<sub>2</sub> bei 298 K im Hydridbildungsbereich kein konstantes Druckniveau. Bei sehr niedriger Beladung (x=0,1) beträgt der Gleichgewichtsdruck 8 E-5 mbar und erhöht sich mit zunehmender Gasaufnahme flach ansteigend bei x=2,2 auf 10<sup>-2</sup> mbar. Eine Isotopenabhängigkeit der Gleichgewichtsisotherme bei Raumtemperatur konnte nicht festgestellt werden.

Die Grenzbedingungen, unter denen keine Disproportionierung stattfindet, wurden ermittelt. Bei einer Temperatur von 300°C konnte keine Disproportionierung festgestellt werden. Bei 340°C sind erst nach 56 Stunden 3,5% des eingesetzten ZrCo disproportioniert.

Die vollständige Regenerierbarkeit von disproportioniertem Material unter Betriebsbedingungen wurde bewiesen und die Isotopenabhängigkeit von Disproportionierung und Regenerierung untersucht. Selbst vollständig disproportioniertes ZrCo konnte durch Evakuieren bei 470°C innerhalb von 15 Stunden zu 100% regeneriert werden. Protium disproportionierte das ZrCo etwas schneller als Deuterium. Die mit Tritium gemessene Disproportionierungsgeschwindigkeit lag zwischen der von Protium und Deuterium. Der Grund hierfür ist unklar.

Ein weiterer Punkt betraf die Untersuchung von Isotopieeffekten bei der Freisetzung von in ZrCo gespeicherten Deuterium / Tritium-Mischungen. Beim Vergleich der Isotopenzusammensetzung im freigesetzten Gas mit der ursprünglich in dem Metall gespeicherten, wurde eine leichte Anreicherung des schwereren Isotops in der Gasphase von maximal 2,5% bezogen auf die ursprünglich im Metall gebundenen Isotopenkonzentration festgestellt.

Mit Hilfe eines hochempfindlichen Tritium-Kalorimeters wurde das Restinventar in ZrCo in Abhängigkeit von der Desorptionszeit bei maximaler Betriebstemperatur ermittelt. Zudem wurde die Wirksamkeit von Spülvorgängen mit inaktiven Wasserstoffisotopen auf das verbleibende Tritiuminventar untersucht. Das nach Ausheizen und Evakuieren in ZrCo verbleibende Restinventar betrug ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  mol  $T_2$  / mol ZrCo und ist ca. 10 mal höher als die unter vergleichbaren Bedingungen in Uran verbleibende Restmenge. Durch Spülen mit inaktiven Wasserstoffisotopen konnte der Tritiumgehalt in ZrCo um den Faktor 60 weiter reduziert werden. Das nach den Spülvorgängen in ZrCo verbleibende Tritiuminventar war ähnlich groß wie das nach dem Spülen in Uran verbleibende Restinventar.

Um die Frage der Selbstentzündlichkeit von ZrCo zu prüfen, wurde dehydriertes aktiviertes ZrCo-Pulver der Luftatmosphäre ausgesetzt und anschließend seine Weiterverwendbarkeit untersucht. Das Material verhielt sich bei Raumtemperatur gegenüber Luftkontakt völlig unkritisch. Eine Entzündung wurde im Gegensatz zu Uran selbst bei Feinstaub nicht beobachtet. Nach Aktivierung von belüftetem Material durch Evakuieren bei 480°C war die ursprüngliche Aufnahmekapazität für Wasserstoff wieder hergestellt.

Im Tritiumlager des Tritiumlabors Karlsruhe wurden zusätzlich zu den vorhandenen Speicherbetten mit Uran als Gettermaterial, ein Speicherbett mit ZrCo eingebaut und unter sonst identischen Bedingungen die Speichereigenschaften der Konkurrenten Uran und ZrCo miteinander verglichen. Die gemessenen Gleichgewichtsumsätze der Hydridbildung waren bei ZrCo geringer als bei Uran. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bis zum Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes waren für ZrCo und Uran nahezu gleich. Bei der Gasfreisetzung unterscheiden sich Uran und ZrCo deutlich. Ist der Getter zu 100% seines Gleichgewichtsumsatzes bei Raumtemperatur beladen worden, ist bis zu einer Beladungsabnahme auf 27% der Desorptionsvorgang aus ZrCo schneller. Danach überwiegt die höhere Freisetzungsrates aus Uran. Bis dahin sind jedoch schon 73% des Anfangsinventars freigesetzt.

Aufgrund der bei dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse erscheint ZrCo für den Einsatz als Tritiumspeicher im SDS von ITER gut geeignet zu sein, da die im Vergleich zu Uran bestehenden Nachteile wie der geringere Gleichgewichtsumsatz, der höhere und konzentrationsabhängige Gleichgewichtsdruck bei Raumtemperatur sowie die Neigung zum Disproportionieren, keine Hinderungsgründe darstellen. Deutliche Vorteile von ZrCo gegenüber Uran sind seine absolute Unempfindlichkeit gegenüber Luft bei niedriger Temperatur, die geringere Volumenzunahme bei der Herstellung einer ZrCoQ<sub>x</sub>-Schüttung aus ZrCo-Metall sowie die Tatsache dass ZrCo nicht radioaktiv ist.

## 1. Einleitung

### 1.1 Weltweite Energieversorgung

Der weltweite Primärenergieverbrauch betrug 1998 ca.  $400 \times 10^{18}$  Joule. Mehr als 90% dieses Verbrauches werden von fossilen Energierohstoffen gedeckt, ca. 7% durch Kernenergie und weniger als 3% aus regenerativen Energiequellen [BMWi00], [BMWi99]. Bis zum Jahr 2020 wird eine Steigerung des Verbrauches um 60% prognostiziert, wobei der Anteil fossiler Brennstoffe als gleichbleibend hoch angenommen wird [Prognos99]. Bei deren Verbrennung werden das Klimagas Kohlendioxid sowie Schadstoffe wie Schwefeldioxid und Stickstoffoxide freigesetzt. Während ein Teil der Schadstoffe durch besondere Verfahren oder technische Vorrichtungen wie Filter zurückgehalten werden, kann die Freisetzung von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) bei der Verbrennung nur unter großem Aufwand bzw. hohen Kosten unterbunden werden.  $\text{CO}_2$  ist ein natürlicher Bestandteil der Atmosphäre und weist heute einen Anteil von 0,035% auf. Dort verhindert es zusammen mit den anderen Treibhausgasen (Wasserdampf, Ozon, Stickoxid und Methan), daß zuviel Wärme in den Weltraum zurückgestrahlt wird und sorgt somit für die zum Leben notwendigen Temperaturen auf der Erde.

Allerdings hat die  $\text{CO}_2$  - Konzentration durch menschliche Aktivitäten zugenommen. Als Folge wird eine Veränderung des Klimas befürchtet, so dass eine weltweite Reduzierung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes ein sehr wichtiges Ziel des Klimaschutzes geworden ist, um eine weitere globale Erwärmung zu verhindern. Im Dezember 1997 haben im japanischen Kyoto 160 Teilnehmerstaaten einen sogenannten Klimagipfel abgehalten. Dabei hat man sich auf ein Abkommen geeinigt, das unter anderem den Industriestaaten eine Reduzierung des Ausstoßes von Treibhausgasen bis zum Zeitraum 2008/2012 gegenüber 1990 um durchschnittlich 5,2% vorschreibt.

Legt man die im Jahre 1998 weltweit geförderten fossilen Energieträger zugrunde und setzt sie in Relation zu den eindeutig identifizierbaren Vorräten, die sich unter heutigen oder in naher Zukunft zu erwartenden Bedingungen technisch und wirtschaftlich abbauen lassen, ergeben sich folgende statistische Reichweiten [BMWi00]:

- Kohle 169 Jahre
- Erdgas 65 Jahre
- Erdöl 42 Jahre



Aufgrund dieser Sachverhalte ist leicht erkennbar, wie wichtig für die langfristige Sicherstellung der globalen Energieversorgung und des Klimaschutzes, die Suche nach ressourcenschonenden Energieerzeugungsverfahren ist. Der weitere Ausbau der Kernenergie wird durch zunehmende Vorbehalte in der Bevölkerung und dem nach wie vor noch nicht zufriedenstellend gelösten Endlagerungsproblem gehemmt. Zudem bereitet die Möglichkeit der unkontrollierten Verbreitung waffenfähiger Kernmaterialien Sorgen. Deswegen bietet neben der Weiterentwicklung der Energieerzeugung aus konventionellen erneuerbaren Energiequellen (z.B. Windkraft, Solarenergie, Erdwärme) die Entwicklung der Energiegewinnung aus Kernfusion eine vielversprechende Option, die unbedingt weiter verfolgt werden sollte.

## 1.2 Energiegewinnung durch Kernfusion

Grundlage der Energiegewinnung aus Kernreaktionen ist die innere Bindungsenergie der Atomkerne [Raeder81], [Hering99]. In Abb. 1 ist zu erkennen, daß die Kernbindungsenergie pro Nukleon bei Atomen mit der Massenzahl um 60 am größten ist.

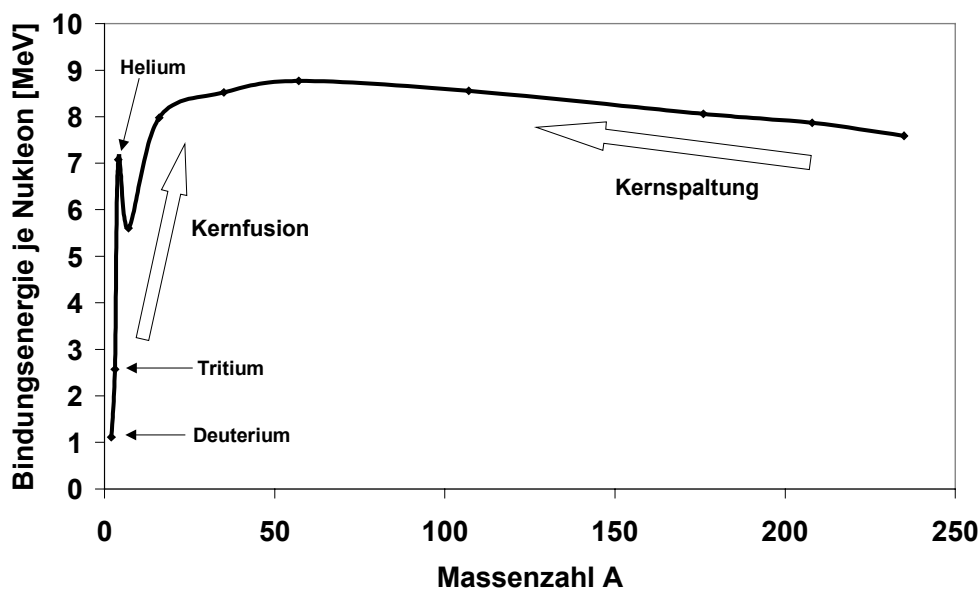


Abb.1: Mittlere Kernbindungsenergie pro Nukleon in Abhängigkeit von der Kernmasse [HGF96]

Atomkerne mit einer höheren oder niedrigeren Masse als 60 haben eine geringere massenbezogene Kernbindungsenergie. Bildet man nun aus leichten Kernen einen neuen schwereren Kern mit  $A < 60$  so ist dieser aufgrund der höheren Bindungsenergie stabiler als die Ausgangskerne. Um diesen Atomkern in seine Nukleonen zu spalten, müsste mehr Energie aufgewendet werden als zur Aufspaltung der beiden leichteren Ausgangskerne. Diese Energiedifferenz wird aber bei der Kernfusion gewonnen.

Atomkerne sind positiv geladen und stoßen sich gegenseitig ab. Damit sie verschmelzen können, müssen sie einander so nahe gebracht werden, dass die kurzreichenden starken Kernkräfte die abstoßenden Coloumbkräfte überwiegen können. Dies gelingt, indem man zwei Kerne mit großer Geschwindigkeit aufeinander zufliegen läßt. Die erforderlichen hohen Geschwindigkeiten erhalten die Teilchen bei sehr hoher Temperatur ( $T \sim 10^8 \text{K}$ ). Die Atome eines Gases liegen dann als Plasma vor, d.h. Kerne und Elektronen sind vollständig getrennt. Da ein Plasma elektrisch leitend ist, läßt sich seine Bewegung durch elektrische und magnetische Felder beeinflussen [HGF96], [KfK85]. Dies kann man sich in einer Fusionsanlage zunutze machen, indem man das Plasma in einem Magnetfeld einschließt. In einem Magnetfeld wirkt auf die Ladungsträger die Lorentz-Kraft. Diese Kraft zwingt die Plasmateilchen zu einer Spiralbewegung längs der magnetischen Feldlinien und hält sie somit weitgehend von den materiellen Wänden fern. In Abbildung 2 ist eine technische Anlage zum magnetischen Einschluß von Plasmen schematisch dargestellt.

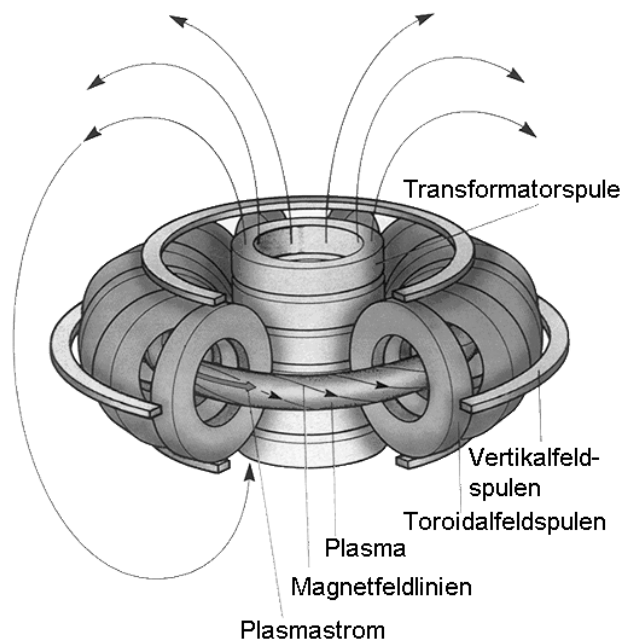


Abb. 2: Prinzip des Plasma-Einschlusses beim Tokamak

Bei dem in Abbildung 2 dargestellten Tokamak-Prinzip (Abkürzung für die russische Bezeichnung Toroidkammer im Magnetfeld) schließen zwei sich überlagernde Magnetfelder das Plasma ein. Das eine toroidale Magnetfeld wird durch äußere, stationär betriebene Toroidalfeldspulen erzeugt. Das andere Feld entsteht durch einen im Plasma fließenden Strom. Der Plasmastrom wird durch die Transformatorspule induziert. Sie ist der Primärteil eines Transformators, dessen Sekundärteil das Plasma ist. Die Überlagerung beider Felder bewirkt eine schraubenförmige Verdrillung der Magnetfeldlinien um die Torus-Seele und somit einen wirksamen Plasmaeinschluss. Die Lage des Plasmastromes im Torus wird mittels eines durch Vertikalfeldspulen erzeugten, poloidalen Magnetfeld fixiert. Aufgrund des elektrischen Widerstandes des Plasmas sorgt der Strom im Tokamak auch für eine wirksame Anfangsheizung des Plasmas auf eine Temperatur bis ca.  $10^7$  K.

Wegen der Verwendung des Induktionsprinzips arbeitet ein Tokamak ohne weitere Vorrichtungen jedoch nicht kontinuierlich, sondern gepulst. Zudem kann es immer wieder zu einem kurzzeitigen Abriss des Plasmastromes kommen. Zur Vermeidung dieses betrieblichen Nachteils steht alternativ das sogenannte Stellerator - Prinzip zur Verfügung. Hier wird die Verdrillung der Feldlinien ausschließlich durch äußere Spulen erzeugt. Ein Transformator zur Erzeugung eines Plasmastromes wird beim Stellerator nicht benötigt. Der magnetische Käfig wird durch ein einziges Spulensystem erzeugt. Die Geometrie des Plasmas und des Spulensystems ist jedoch äußerst kompliziert (Abbildung 3).

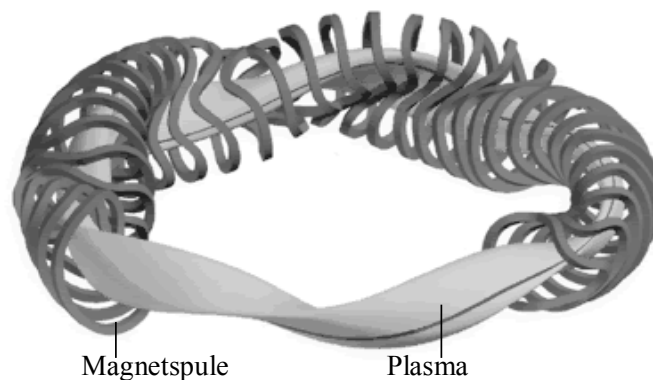
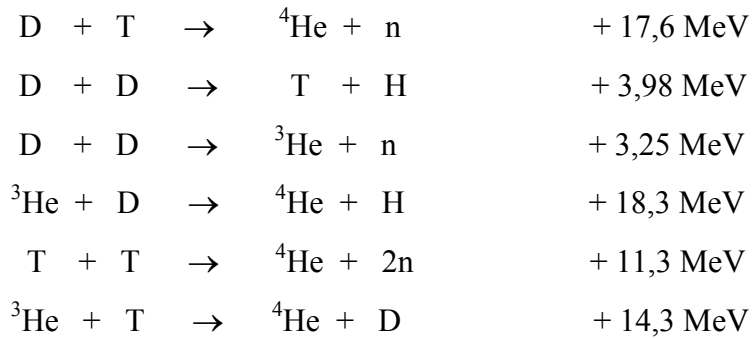


Abb. 3: Prinzip des Plasma-Einschlusses beim Stellerator

Prinzipiell kommen für die Kernfusion mehrere Fusionsreaktionen in Frage. Insbesondere die Wasserstoffisotope Protium ( $^1\text{H}$  oder H), Deuterium ( $^2\text{H}$  oder D) und Tritium ( $^3\text{H}$  oder T)

können bei hohen Temperaturen fusionieren. Die wichtigsten Fusionsreaktionen leichter Kerne sind [Souers86]:



In Abb. 4 ist für die genannten Reaktionen die Reaktionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt [Fiege92].

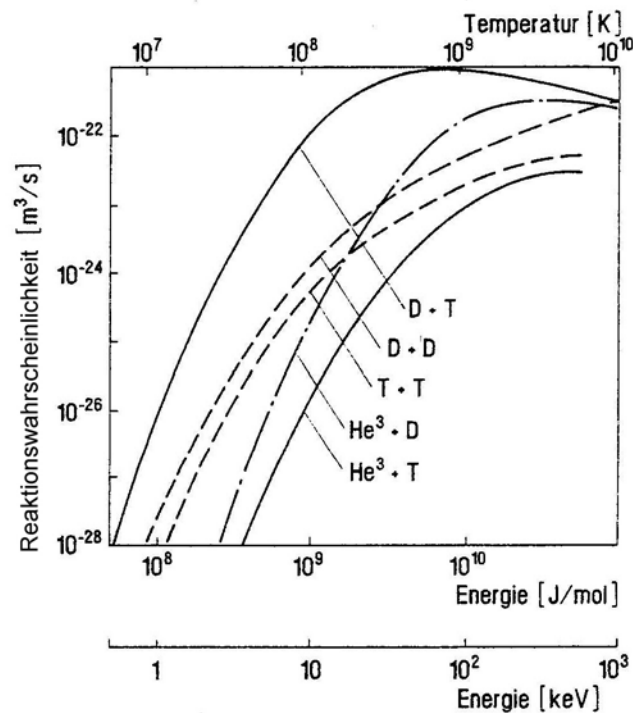


Abb. 4: Reaktionswahrscheinlichkeit der wichtigsten Kernfusions - Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie aus Abb. 4 ersichtlich, ist die Reaktion zwischen den beiden Wasserstoffisotopen Deuterium und Tritium technisch am einfachsten zu realisieren, da sie die größte Reaktionswahrscheinlichkeit bei der niedrigsten Plasmatemperatur aufweist. Bei dieser Reaktion wird je ein Deuteriumkern mit einem Tritiumkern zu einem Heliumkern

verschmolzen und ein schnelles Neutron freigesetzt, das 80% der gewonnenen Energie mit sich trägt (Abbildung 5).

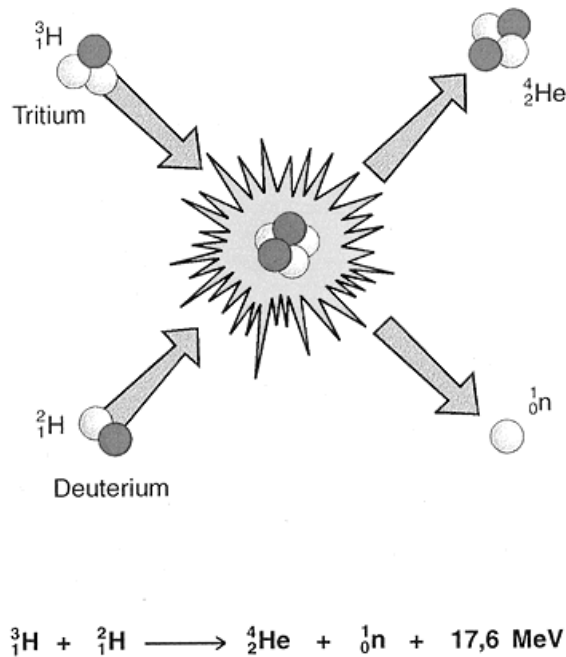
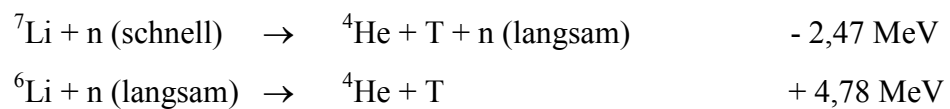


Abb. 5: Fusion von Tritium- und Deuteriumkernen

Hinzu kommt, daß Deuterium in unerschöpflicher Menge in den Weltmeeren vorhanden ist, und Tritium aus dem ebenfalls häufig vorkommenden Element Lithium mit Hilfe der entstehenden Neutronen gemäß:



im Reaktor erbrütet werden kann. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren in der gegenwärtigen Fusionsforschung bevorzugt. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau eines auf diesem Verfahren basierenden, denkbaren zukünftigen Fusionsreaktors.

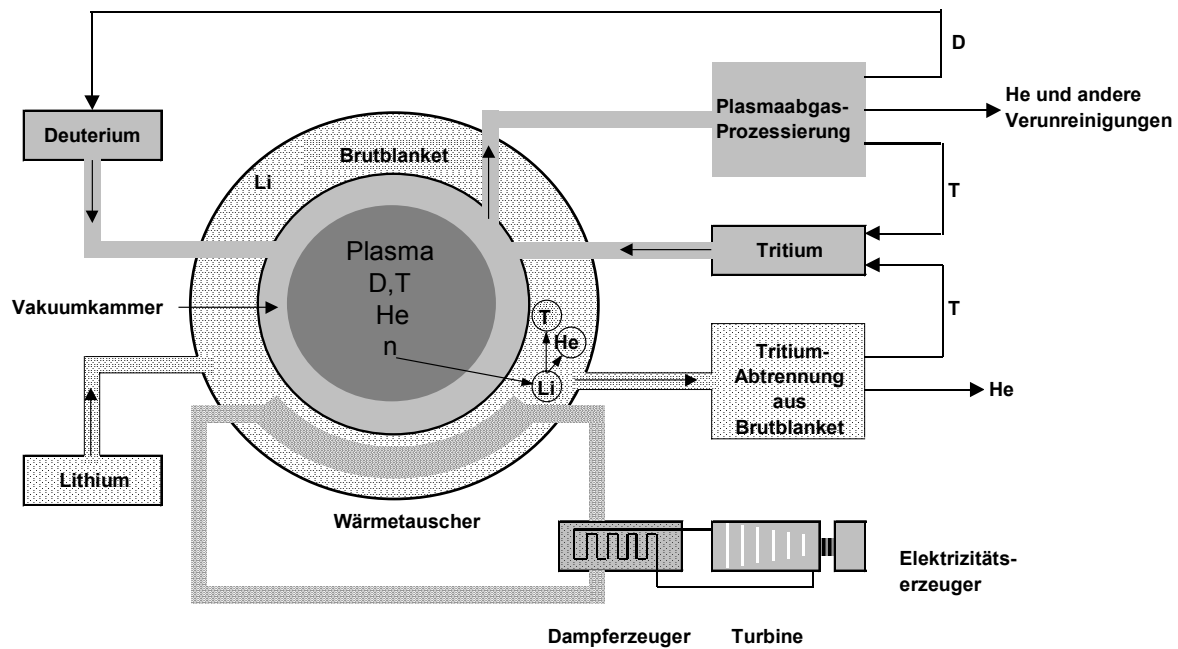


Abb. 6: Funktionsschema eines Fusionsreaktors

In der Vakuummkammer wird das Plasma magnetisch eingeschlossen. Die bei der D/T-Reaktion entstehenden Neutronen können das Magnetfeld verlassen und werden im Lithium-Brutblanket abgebremst und eingefangen. Dabei entsteht zum einen Wärme, die zur Erzeugung elektrischer Energie benutzt wird, zum anderen wird Tritium erbrütet, das in das Plasma wieder zurückgeführt wird. Zur Aufrechterhaltung des Vakuums und zur Entfernung des Heliums wird ständig ein Teil des Plasmas aus der Vakuummkammer abgesaugt und prozessiert.

### 1.3. Das Storage and Delivery System von ITER-FEAT

Um die physikalische und technische Realisierbarkeit der Energiegewinnung aus Kernfusion zu beweisen, sind die weltweit führenden Fusionsprogramme Europas, Kanadas, Japans und der Russischen Föderation in einer internationalen Kooperation auf die Planung und den Bau eines Experimentalreaktors nach dem Tokamak-Prinzip ausgerichtet. Das Projekt hat den Namen **ITER - FEAT** (**I**nternational **T**hermonuclear **E**xperimental **R**eactor - **F**usion **E**nergy **A**dvanced **T**okamak). In diesem Reaktor soll erstmals ein Plasma mit den Eigenschaften eines Leistungsreaktors über einen längeren Zeitraum erzeugt werden. Weiterhin sollen wesentliche technische Funktionen eines Fusionskraftwerkes entwickelt und unter reaktorähnlichen Bedingungen demonstriert werden. Dazu gehören die supraleitenden Magnetspulen zur

Erzeugung der plasmaeinschließenden Magnetfelder, die Abführung der erzeugten Wärmeenergie, die Plasmaheizung zur Erzeugung der notwendigen Fusions­temperatur sowie der Brennstoffkreislauf.

Wesentliche Komponenten des Brennstoffkreislaufes von ITER sind die Systeme zur

- Behandlung der Tokamak-Abgase: **T**okamak **E**xhaust **P**rocessing (**TEP**)
- Trennung von Wasserstoffisotopen: **I**sotope **S**eparation **S**ystem (**ISS**)
- Analyse der Prozessgase: **A**nalytical **S**ystem (**ANS**)
- Speicherung und Verteilung von Brennstoff: **S**torage and **D**elivery **S**ystem (**SDS**).

Da die Entwicklung der Brutblanket-Technologie für diese Anlage noch nicht abgeschlossen ist und auch um Kosten zu sparen, gehört sie noch nicht zum Brennstoffkreislauf von ITER. In Abbildung 7 sind die wesentlichen Systeme des Brennstoffkreislaufs von ITER grob skizziert.

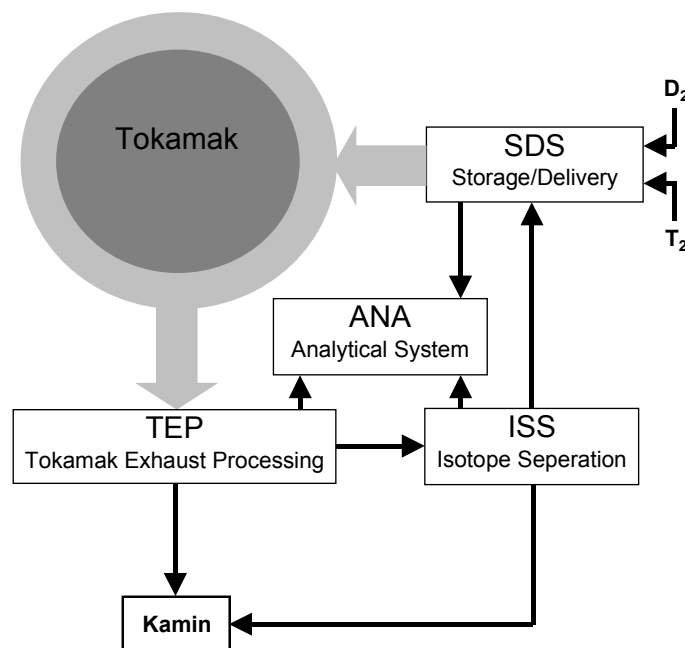


Abb. 7: Skizze des Brennstoffkreislaufes des **International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)**

Die Hauptaufgaben des Storage and Delivery Systems (SDS) sind [Lässer2000]:

- Die Versorgung des Tokamaks mit Deuterium/Tritium-Mischungen von bis zu 0,0812 mol / Sekunde (2 BarLiter / Sekunde)
- Die sichere Speicherung von Deuterium/Tritium-Mischungen
- Eine sichere Langzeitspeicherung von bis zu 1 kg Tritium

## 1.4 Eigenschaften von Tritium

Wie bereits erwähnt, ist der bevorzugte Brennstoff für einen Kernfusionsreaktor eine Mischung aus Deuterium und Tritium. Radioaktives Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren zu Helium mit der Masse 3 ( $^3\text{He}$ ) unter Aussendung von schnellen Elektronen ( $\beta^-$ -Strahlung). Die mittlere Energie der emittierten  $\beta^-$ -Teilchen beträgt 5,68 keV, die maximale  $\beta^-$ -Energie ist 18,5 keV und somit verhältnismäßig gering (Abbildung 8).

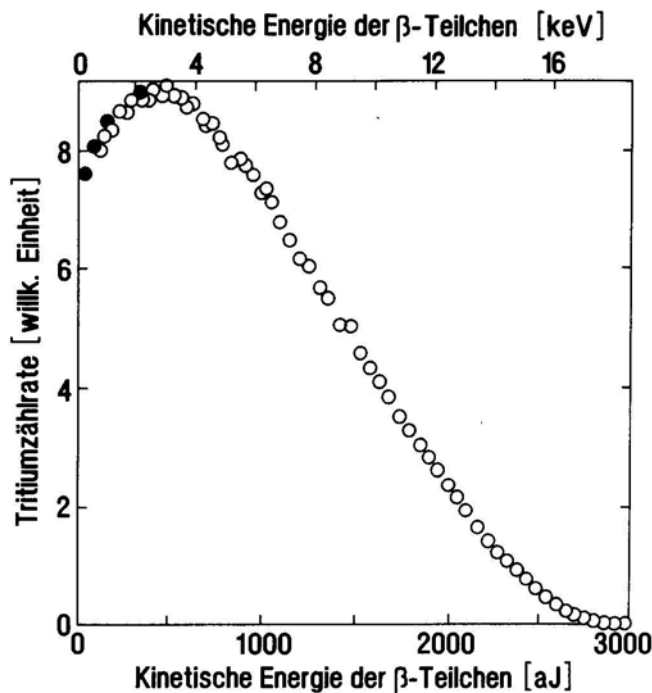


Abb. 8: Gemessenes Energiespektrum der  $\beta$ -Teilchen beim Tritiumzerfall [Fiege92]

Der Zerfall ist frei von begleitender  $\gamma$ -Strahlung. Wegen der geringen Reichweite der  $\beta^-$ -Strahlung besteht eine radiologische Gefährdung im wesentlichen nur durch Inkorporation. Die Aufnahme von tritiierten Stoffen kann durch Ingestion, Inhalation und Hautabsorption erfolgen. Ist Tritium vom Körper inkorporiert worden, nimmt es als HTO am normalen Wasserhaushalt des Organismus teil.

Für den Schutz von Personen, Sachgütern und der Umwelt vor radiologischer Gefährdung sind in der Strahlenschutzverordnung [Veith89] Vorschriften für den Umgang mit radioaktiven Stoffen definiert. Aufgrund dieser Vorschriften dürfen z.B. Personen die beruflich mit Tritium umgehen, im Jahr nicht mehr als  $3\text{E}+9$  Bq inkorporieren. Für die Ableitung von Tritium an die Umgebung gelten je nach Anlage z.B. für die Abluft zulässige

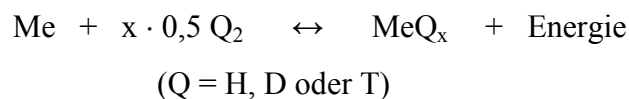


Grenzwerte im Bereich von ca.  $10^{14}$  Bq/Jahr. Um den Forderungen des Strahlenschutzes zu genügen, bedarf es eines dichten Einschlusses des Gases. Tritium kann sich wie normaler Wasserstoff in Metallen, organischen und anorganischen Festkörpern sehr gut lösen und wird in ihnen durch Diffusion transportiert. Besonders bei erhöhter Temperatur kann es einige der zum Einschluß verwendeten Metalle durchdringen und zu unerwünschten Kontaminationen führen. Diese Eigenschaft kann zu einer Tritiumleckage führen, die durch geeignete Maßnahmen beherrscht werden muß. Zu den wichtigsten Sicherheitsmaßnahmen für Anlagen in denen Tritium gehandhabt wird, zählt daher der Einschluß dieses Gases durch mehrere wirksame Barrieren. Dies trifft insbesondere für die Einrichtungen zur Tritiumlagerung zu, da dort große Inventare auf kleinem Raum über relativ lange Zeiträume gelagert werden.

### 1.5 Verfahren der Wasserstoffspeicherung

Für die Speicherung von Wasserstoffisotopen stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung [Buchner82]. Die eine Methode ist die Speicherung in physikalisch eingeschlossener Form, wie z.B. in Druckgasbehältern oder durch Kryogenspeicherung. Die andere Methode ist die Speicherung in chemisch gebundener Form wie in organischen Verbindungen oder die Bildung von Metallhydriden durch reversible Metall-Wasserstoff-Reaktionen. Für die Auswahl des geeigneten Verfahrens müssen Kriterien wie praktikable Baugröße, erforderliche Be- und Entladedrücke, Be- und Entladezeiten, konventionelle Sicherheit und zulässige Leckrate berücksichtigt werden

Für die Lagerung von radioaktivem Wasserstoff wird aufgrund des Vorranges der Sicherheit bei der Speicherung die chemisch gebundene Form bevorzugt. Nur für eine prozessbedingte kurzzeitige Zwischenlagerung kommt die Verwendung von Gasbehältern unter allerdings niedrigem Druck in Frage. Bei der Speicherung in chemisch gebundener Form wird in der Tritiumtechnologie ausschließlich die Bildung von Metallhydriden durch reversible Metall-Wasserstoff-Reaktionen verwendet. Dabei wird gemäß:



aus Metall und Wasserstoff unter Freisetzung von Wärme ein festes Metallhydrid gebildet. Im weiteren steht Q für die Wasserstoffisotope H, D oder T. Zur Freisetzung des gebundenen

Gases muß das Metall erwärmt werden. Diese Art der Wasserstoffspeicherung bietet insbesondere den Vorteil, daß das Gas drucklos gelagert wird. Dadurch können Leckageverluste unter normalen Lagerungsbedingungen ausgeschlossen werden. Bei der Auswahl des als Speichermaterial (Getter) verwendeten Metalles oder Metallegierung müssen folgende Aspekte beachtet werden:

- niedriger Tritiumpartialdruck des gebildeten Hydrids (Tritiid) bei Raumtemperatur
- moderate Aufheiztemperatur zum Erreichen eines ausreichend hohen Freisetzungsdrukkes, um die Diffusion des freigesetzten Tritiums durch die Wände des Speicherbehälters möglichst gering zu halten
- bei thermischer Freisetzung in einem weiten Bereich von der Wasserstoffkonzentration im Metall unabhängiger Gasdruck
- geringe Neigung zur Feinstaubbildung durch Hydrierung, um Verschleppung von an Metallteilchen gebundenen Tritium in Prozessanlagen zu minimieren
- thermische Stabilität im Bereich der Einsatztemperatur bei Legierungen
- geringe Neigung zur Selbstentzündung bei Anwesenheit von Sauerstoff

## 2. Problemstellung

Das bisher am häufigsten eingesetzte Speichermaterial für Tritium ist Uran. Es weist bei Raumtemperatur einen sehr niedrigen Speicherdruck auf und hat bei einer gegebenen Temperatur eine in einem weiten Bereich von der Wasserstoffkonzentration im Metall unabhängigen Gasdruck. Nachteilig ist die hohe Selbstentzündlichkeit des Uranpulvers in Luft und vor allem seine Radioaktivität. Insbesondere der zweite Aspekt ist der Grund dafür, daß nach neuen Speichermaterialien gesucht wird, die die Vorteile des Urans bieten, ohne dessen Nachteile zu besitzen. Ein mögliches Ersatzmaterial für Uran ist die intermetallische Verbindung Zirkonium - Kobalt (ZrCo). Für die Tritium-Speicherung in dem SDS von ITER-FEAT ist ZrCo als Referenzmaterial vorgesehen. Einige seiner Eigenschaften wurden bereits mit denen von Uran verglichen. Es bestehen jedoch noch Unsicherheiten, da die bisher gewonnenen Erfahrungen mit diesem Material als Tritiumspeicher nicht eindeutig sind. Um diese Situation zu verbessern, soll im Rahmen dieser Arbeit die intermetallische Verbindung ZrCo hinsichtlich ihrer Eignung als Tritiumspeicher im SDS des Brennstoffkreislaufes von ITER erforscht werden.

Zunächst soll ein einfaches Verfahren für die Herstellung ausreichend großer Mengen von ZrCo-Hydrid gleicher Qualität entwickelt und der Einfluss der Anzahl von Sorptions/Desorptionszyklen auf Reaktionsgeschwindigkeit, Umsatz und Partikelgröße des gebildeten Metallhydrids untersucht werden.

Es soll ein Versuch unternommen werden, die Konzentration-Druck-Isothermen der Systeme ZrCo/H<sub>2</sub>, ZrCo/D<sub>2</sub>, ZrCo/T<sub>2</sub>, bei Raumtemperatur zu messen und miteinander zu vergleichen. Die Grenzbedingungen unter denen keine Disproportionierung stattfindet, sind zu ermitteln. Die vollständige Regenerierbarkeit von disproportioniertem Material soll unter Betriebsbedingungen bewiesen und die Isotopenabhängigkeit von Disproportionierung und Regenerierung untersucht werden.

Ein weiterer Punkt betrifft die Untersuchung von Isotopieeffekten bei der Freisetzung von auf ZrCo gespeicherten Deuterium/Tritium-Mischungen. Es soll geklärt werden, wie sich die Isotopenzusammensetzungen in der Gasphase und in dem Hydrid zueinander verhalten.

Eine wichtige Frage sowohl für den Routinebetrieb als auch für die Endlagerung gebrauchter Tritiumspeicher, ist das unter Normalbedingungen nicht freisetzbare Tritiuminventar. Mit Hilfe eines hochsensiblen Tritium-Kalorimeters soll das Restinventar in ZrCo in Abhängigkeit von der Desorptionszeit bei maximaler Betriebstemperatur ermittelt werden.

Zudem ist die Wirksamkeit von Spülvorgängen mit inaktiven Wasserstoffisotopen auf das verbleibende Tritiuminventar zu untersuchen.

Um die Frage der Selbstentzündlichkeit von ZrCo zu prüfen, soll dehydriertes, aktiviertes ZrCo - Pulver der Luftatmosphäre ausgesetzt und anschließend seine Weiterverwendbarkeit untersucht werden.

Im Tritiumlager des Tritiumlabor Karlsruhe soll zusätzlich zu den vorhandenen Speicherbetten mit Uran als Gettermaterial, ein Speicherbett mit ZrCo eingebaut werden und unter sonst identischen Bedingungen die Speichereigenschaften der Konkurrenten Uran und ZrCo miteinander verglichen werden.

### 3. Grundlagen

#### 3.1 Bildung von Metallhydriden

##### 3.1.1 Allgemeines

Viele Metalle, intermetallische Verbindungen und ein- oder mehrphasige Legierungen sind in der Lage, Wasserstoffatome zwischen die Metallatome einzulagern und chemisch zu binden. Diese Einlagerungsverbindungen nennt man Metallhydride oder Metall-Wasserstoff-Legierungen. Die Einlagerung erfolgt überwiegend atomar auf den Zwischengitterplätzen der Wirtskristalle. Dabei können nacheinander sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Zwischengitterplätze besetzt werden [Lässer82]. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Oktaeder- und Tetraeder-Zwischengitterplätze in kubisch raumzentrierten (krz) und kubisch flächenzentrierten (kfz) Kristallstrukturen.

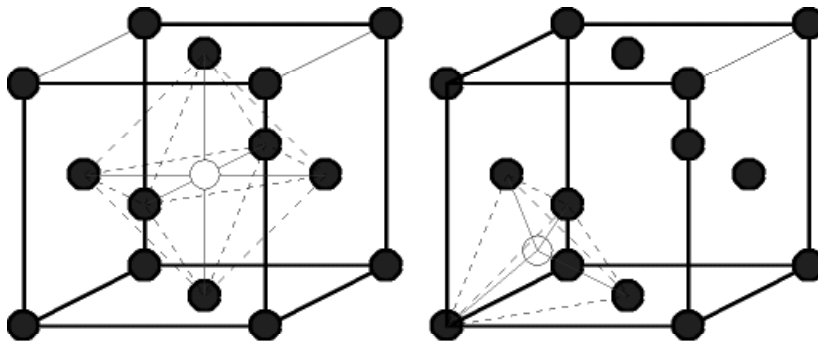


Abb. 9: Oktaeder- und Tetraederlücken in kubisch flächenzentrierten Metallen

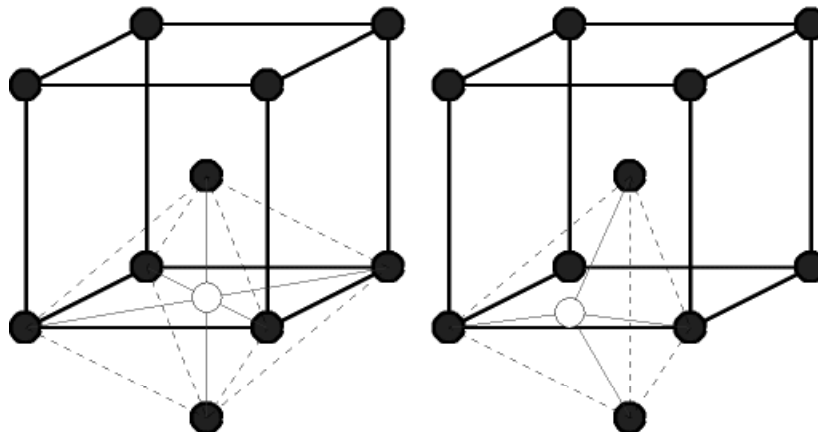


Abb. 10: Oktaeder- und Tetraederlücken in kubisch raumzentrierten Metallen

In den meisten kubisch flächenzentrierten Metallen nimmt der Wasserstoff Oktaederplätze ein. In kubisch raumzentrierten Metallen nimmt der Wasserstoff bevorzugt Tetraederplätze ein. Beim Einbau der Wasserstoffatome weitet sich das Kristallgitter durch elastische Verzerrungen aufgrund von Abstoßungskräften zwischen Wasserstoff- und den umgebenden Gitteratomen auf. Die entsprechende Volumenänderung beträgt zwischen 10 und 30% des unhydrierten Metalls.

Bei der Wasserstoffbeladung dissoziiert das Wasserstoffmolekül [Schlappbach88] an der Metalloberfläche und wird absorbiert. Anschließend diffundiert es ins Metallinnere und bildet eine Lösung. Nach Erreichen der Löslichkeitsgrenze bildet sich schließlich eine Hydridphase.

### 3.1.2 Thermodynamik

Soll gasförmiger, molekularer Wasserstoff mit einem Metall oder einer Metallegierung (Me) reagieren, müssen die Wasserstoffmoleküle ( $Q_2$ ) zuerst in Wasserstoffatome dissoziieren. Dies geschieht an der Metalloberfläche. Danach gelangen sie in den Festkörper und bilden dort eine Lösung von Wasserstoff in Metall [Schappbach88].

Die Einlagerung von Wasserstoffmolekülen in kondensierte Metalle erfolgt somit nach der Reaktionsgleichung [Lässer82, Devillers93]:



Im Gleichgewichtszustand in dem die chemischen Potentiale von Wasserstoff in der Gasphase ( $Q_2$ ) und der Wasserstoffatome (Q) im Metall gleich groß sind, gilt:

$$\frac{1}{2} \mu_{Q_2(g)} = \mu_{Q(Metall)} \quad (2)$$

und somit die grundlegende Gleichung:

$$\Delta \bar{G}_Q = RT \ln \sqrt{P_{Q_2(g)}} = \Delta \bar{H}_Q - T \Delta \bar{S}_Q \quad (3)$$

worin

$\Delta \bar{G}_Q$  = Änderung der molaren Gibbs'schen freien Enthalpie bei der Lösung von Q

$\Delta \bar{H}_Q$  = Relative partielle molare Enthalpie von Q im Metall

$\Delta \bar{S}_Q$  = Relative partielle molare Entropie von Q im Metall

bedeuten.

$\Delta \bar{H}_Q$  und  $\Delta \bar{S}_Q$  sind gegeben durch:

$$\Delta \bar{H}_Q = \bar{H}_Q - \frac{1}{2} H_{Q_2(g)}^0 \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_Q = \bar{S}_Q - \frac{1}{2} S_{Q_2(g)}^0 \quad (5)$$

mit

$\bar{H}_Q, \bar{S}_Q$  = partielle molare Enthalpie, Entropie der Lösung von Q in der Metallphase

$H_{Q_2(g)}^0, S_{Q_2(g)}^0$  = molare Standardenthalpie, -entropie von gasförmigen  $Q_2$

Der Entropieterm  $\bar{S}_Q$  kann in zwei Beiträge aufgespalten werden:

die Nichtkonfigurations- oder Exzessentropie  $\bar{S}_Q^{nc}$ , welche elektrische, magnetische und Schwingungsbeiträge umfaßt sowie die Konfigurationsentropie  $\bar{S}_Q^c$ , ein statistischer Term, der mit der Boltzmann - Gleichung berechnet werden kann, sofern die Anzahl der für die Q - Atome zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze im Metall bekannt ist. Somit ist

$$\Delta \bar{S}_Q = \bar{S}_Q^{nc} + \bar{S}_Q^c - \frac{1}{2} S_{Q_2}^0 \quad (6)$$

Unter Annahme idealisierter Bedingungen, d.h. die Wasserstoffatome sind zufallsverteilt auf den möglichen Zwischengitterplätzen und es gibt keine Wechselwirkungen zwischen ihnen, kann die Konfigurationsentropie geschrieben werden als:

$$\Delta \bar{S}_Q^c = -R \ln \frac{\frac{x}{x_s}}{1 - \frac{x}{x_s}} \quad (7)$$

mit:

$x$  = Verhältnis von Wasserstoffatomen zu Metallatomen

$x_s$  = maximal mögliches Verhältnis von Wasserstoffatomen zu Metallatomen

Im Falle unendlicher Verdünnung, d.h.  $x \rightarrow 0$  und  $1 - \frac{x}{x_s} \rightarrow 1$

$$\text{wird } \Delta \bar{S}_Q^c = -R \ln \frac{x}{x_s} \quad (8)$$

und Gleichung (6) wird zu:

$$\Delta \bar{S}_Q^\infty = \bar{S}_Q^{nc\infty} - \frac{1}{2} S_{Q_2(g)}^0 - R \ln \frac{x}{x_s} \quad (9)$$

$$= \Delta \bar{S}_Q^{nc\infty} - R \ln \frac{x}{x_s} \quad (10)$$

und somit kann (3) geschrieben werden als:

$$RT \ln \sqrt{P_{Q_2(g)}} = \Delta \bar{H}_Q^\infty - T \Delta \bar{S}_Q^{nc\infty} + RT \ln \frac{x}{x_s} \quad (11)$$

oder

$$\sqrt{P_{Q_2(g)}} = \frac{x}{x_s} \exp \left\{ \frac{\Delta \bar{H}_Q^\infty}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_Q^{nc\infty}}{R} \right\} = \frac{1}{K_S} \cdot x \quad (12)$$

worin  $\Delta \bar{H}_Q^\infty$  die partielle molare Lösungsenthalpie und  $\Delta \bar{S}_Q^{nc\infty}$  den Nichtkonfigurationsanteil der molaren Lösungsentropie bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Diese Darstellung entspricht dem Sieverts-Gesetz.

Aus der Abhängigkeit  $\sqrt{P_{Q_2}}$  von  $x$  kann die Sievertskonstante  $K_S$  bestimmt werden und aus der Temperaturabhängigkeit  $\ln K_S$  von  $1/T$  können Werte für  $\Delta \bar{H}_Q^\infty$  und  $\Delta \bar{S}_Q^\infty$  ermittelt werden. Für diesen Fall müssen allerdings Werte von  $x_s$  für das jeweilige Metall bekannt sein.



Die Werte für  $x_s$  hängen von der Metallstruktur und vom Typus der Zwischengitterplätze ab in denen der Wasserstoff eingelagert ist. Es gelten folgende Zusammenhänge :

- Besetzung von Oktaederplätzen in kubisch flächenzentrierten (kfz) Metallen,  $x_s=1$
- Besetzung von Tetraederplätzen in kubisch flächenzentrierten (kfz) Metallen,  $x_s=2$
- Besetzung von Oktaederplätzen in kubisch raumzentrierten (krz) Metallen,  $x_s=6$
- Besetzung von Tetraederplätzen in kubisch raumzentrierten (krz) Metallen,  $x_s=6$

Aus dem Sieverts-Gesetz folgt, dass bei der Lösung von Wasserstoff im Metall, bei einer Erhöhung des Gasdruckes die Wasserstoffkonzentration im Metall nur mit der Quadratwurzel der Druckerhöhung zunimmt.

Im Bereich der Löslichkeit existieren 2 Komponenten und 2 Phasen. Die beiden Komponenten sind das Metall und der Wasserstoff. Die beiden Phasen sind die Gasphase (Wasserstoff) und eine feste Phase (Metall). Entsprechend der Phasenregel von Gibbs [Barrow83]:

$$F = K - P + 2$$

$K$  = Anzahl der Komponenten

$P$  = Anzahl der Phasen

$F$  = Anzahl der Freiheitsgrade

treten im Löslichkeitsbereich zwei Freiheitsgrade ( Temperatur und Druck) auf. Wählt man eine isotherme Wasserstoffaufnahme ( $T=\text{const.}$ ), so bestimmt nur der Druck die Konzentration im Metall.

Nach überschreiten der Wasserstoffsättigung kann sich ein Hydrid ausbilden und es existieren neben der Gasphase zwei feste Phasen ( Metall und Hydrid, auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase genannt ) und damit nur noch 1 Freiheitsgrad. Bei weiterhin isothermer Wasserstoffaufnahme unterhalb der kritischen Temperatur haben die Konzentration-Druck-Isothermen ein Plateau bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen  $x_\alpha$  und  $x_\beta$ . In Abbildung 11 ist der Vorgang in einem Phasendiagramm (p-c-T-Diagramm) beispielhaft dargestellt.

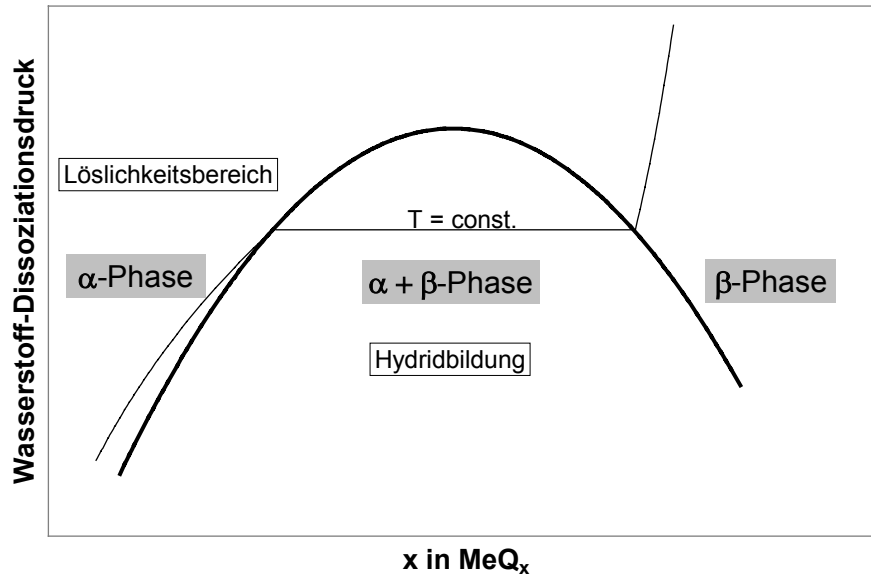


Abb. 11: Prinzipielle Darstellung eines  $\text{MeQ}_x$  - Phasendiagrammes

Die Hydridbildung kann in Form einer Reaktion geschrieben werden:



Im Gleichgewicht gilt:

$$\frac{1}{2} \ln P_{\text{Q}_2} = \frac{\Delta H_{\alpha-\beta}}{RT} - \frac{\Delta S_{\alpha-\beta}}{R} \quad (14)$$

wobei  $\Delta H_{\alpha-\beta}$  und  $\Delta S_{\alpha-\beta}$  die Änderungen von Enthalpie und Entropie pro mol Q ( nicht  $\text{Q}_2$  ) während der Hydridbildung darstellen.

Die Länge des auftretenden Druckplateaus gibt die Stöchiometrie des Hydrids an. Sobald die Hydridbildung vollständig erfolgt ist, liegt nur noch eine feste Phase vor (Hydrid). Bei weiterer Wasserstoffaufnahme erfolgt eine Lösung im Hydrid, und der Druck steigt wieder gemäß dem Sieverts Gesetz.

Aus der Messung von Druck / Konzentration - Isothermen lassen sich wichtige Daten über das  $\text{Me}/\text{Q}_2$  - System gewinnen. Neben der Information über den minimalen Speicherdruck bei der gewählten Lagertemperatur bzw. die zum gewünschten Freisetzungsdruck notwendige

Aufheiztemperatur, lassen sich auch die van't Hoff - Isochoren (Abb. 12) ableiten. Dies sind die für eine konstante Konzentration isochor gemessenen Druck - Temperatur- Wertepaare.

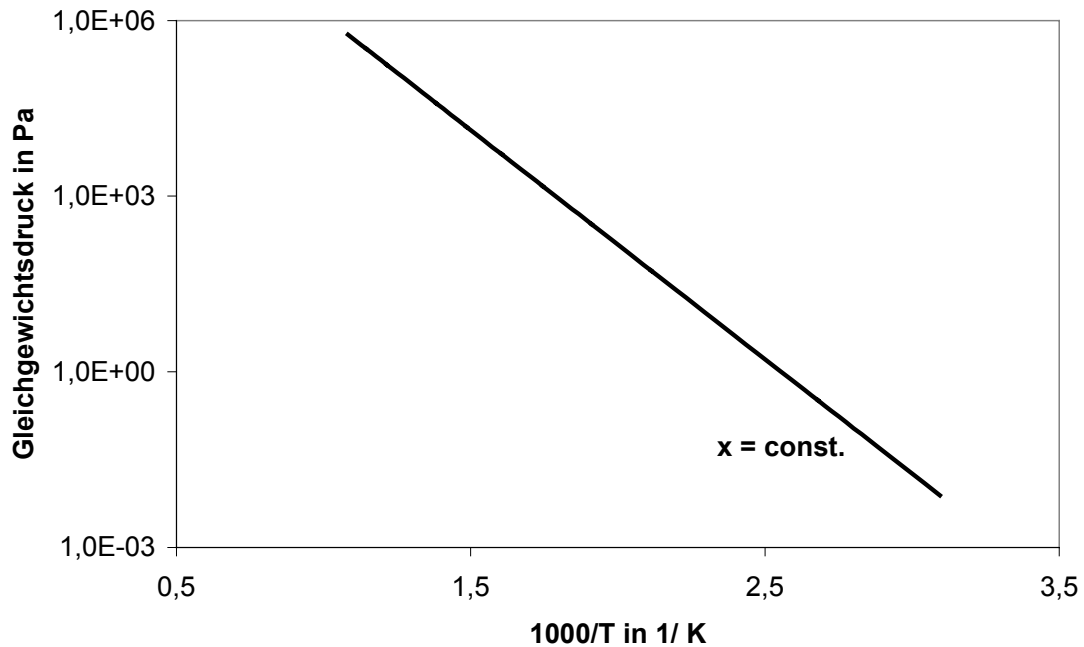


Abb. 12: Schema einer van't Hoff-Isochore

Für einen begrenzten Temperaturbereich kann der Plateaudruck durch eine Gleichung der Form :

$$\log p = -A/T + B \quad (15)$$

beschrieben werden. A und B werden als van't Hoff - Parameter bezeichnet.

Thermodynamisch betrachtet ergibt sich der Druck-Temperatur-Zusammenhang aus (14):

$$\frac{1}{2} \ln P_{Q_2} = \frac{\Delta H_{\alpha-\beta}}{RT} - \frac{\Delta S_{\alpha-\beta}}{R}$$

Das bedeutet, daß durch Auswertung der van't Hoff - Isochore, Enthalpie- bzw. Entropiewerte abgeleitet werden können.

### 3.1.3 Kinetik

Die Bildung eines Metallhydrids aus molekularem Wasserstoffgas und Metall kann in folgende Schritte zerlegt werden [Schappbach88]:

- Transport von  $\text{Q}_2$  an die Metalloberfläche
- Dissoziation von  $\text{Q}_2$  in 2 Q und Adsorption an der Metalloberfläche
- Diffusion durch die Oberfläche
- Diffusion im Metall
- Nukleation und Wachstum der Hydridphase

Der langsamste Teilschritt bestimmt die Kinetik der Wasserstoffaufnahme. Die meisten Metalle haben eine größere Affinität zu Sauerstoff als zu Wasserstoff. Deshalb können Oxidschichten an der Metalloberfläche für eine starke Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein. Diese Hemmung kann durch einfache Aktivierung mittels Ausheizen unter Vakuum beseitigt werden (Sauerstoffdiffusion ins Metallgefüge).

## 3.2 Metalle und Metallegierungen für die Tritiumspeicherung

In der Vergangenheit wurden eine Vielzahl Metalle und Metallegierungen für die Tritiumlagerung als Metalltritid vorgeschlagen [Lässer89], [Penzhorn93] wie z.B. Uran [Carlson75], [Shmayda84], Palladium, Vanadium [Bowman75], Zirkonium, Titan, ZrNi [Watanabe91],  $\text{U}_2\text{Ti}$  [Yamamoto90],  $\text{UZr}_{2,3}$  [Yamamoto89],  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  [Ortmann85] und ZrCo [Nagasaki85]. Das bisher am häufigsten für die Tritiumspeicherung verwendete Metall ist Uran.

### 3.2.1 Uran

Uran zeichnet sich bzgl. der Speicherung von Wasserstoffisotopen durch eine Vielzahl günstiger Eigenschaften aus. Es hat eine hohe Speicherdichte. Bei Raumtemperatur können pro Metallatom 3 Wasserstoffatome gebunden werden. Der Wasserstoffdissoziationsdruck bei

27°C beträgt nur ca.  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar. Das Speicherbett kann somit als Getterpumpe eingesetzt werden. Zur Freisetzung des gespeicherten Gases sind relativ niedrige Temperaturen notwendig. Bei 390°C steht ein Gleichgewichtsdruck von 1 bar zur Verfügung. Bei einer Temperaturerhöhung auf 550°C beträgt der Gasdruck bereits ca. 14.9 bar. In Abb. 13 ist der Temperatur-Druck-Zusammenhang für  $UT_{2,90}$  im Temperaturbereich von 350°C – 550°C dargestellt. Nach wenigen Hydrier- Dehydrierzyklen zerfällt metallisches Uran zu einem sehr feinen Pulver. Dies bedeutet eine große spezifische Oberfläche und bewirkt eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Absorption und Desorption. Allerdings bewirkt die Feinkornbildung auch, dass die Gefahr der Verschleppung von Uranstaub in den mit dem Wasserstoffspeicher verbundenen Anlagen besteht. Dies versucht man durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen, wie z.B. den Einbau von Filterfritten mit allerdings hohen Druckverlusten, zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil des Uranstaubes ist seine hohe Selbstentzündlichkeit bei Kontakt mit Luft sowie eine sehr große Volumenzunahme bei der Hydrierung. Unvorteilhaft ist zudem die Tatsache, dass Uran ein nur unter Kontrollen zu handhabender Kernbrennstoff ist.

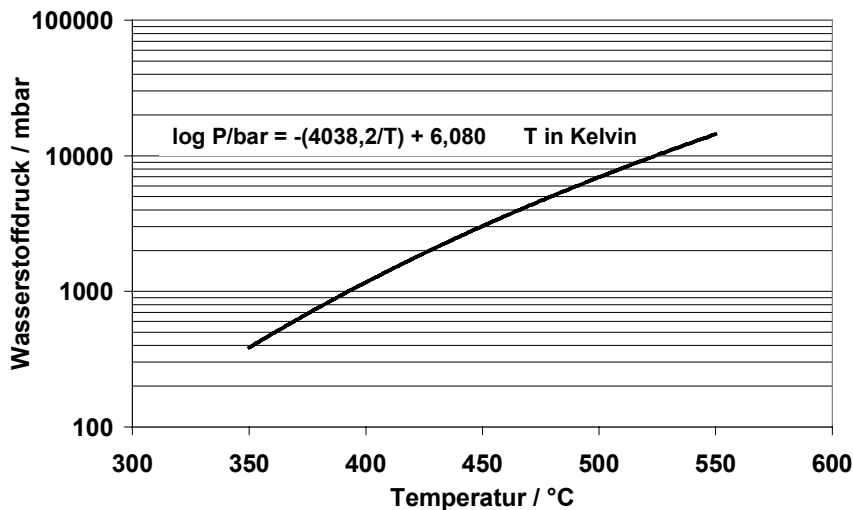


Abb. 13: Temperatur-Druck-Zusammenhang für  $UT_{2,90}$  [Carlson75]

Vergleichende Messungen des Dissoziationsdruckes von  $UH_3$ ,  $UD_3$  und  $UT_3$  zeigen eine beachtliche Isotopenabhängigkeit [Wicke62], [Flotow51]. Bei 420°C beträgt das Verhältnis von  $P_H : P_D : P_T$  gleich 1 : 1,35 : 1,7.

### 3.2.2 Palladium

Palladium wird nur selten als Speichermaterial für Wasserstoffisotope eingesetzt. Sein Dissoziationsdruck ist bereits bei geringer Temperatur hoch und stark isotonenabhängig [Lässer82]:

$$P_H (100^\circ\text{C}) = 220 \text{ mbar, für PdH}_{0,3}$$

$$P_D (100^\circ\text{C}) = 810 \text{ mbar, für PdD}_{0,3}$$

$$P_T (100^\circ\text{C}) = 1200 \text{ mbar, für PdT}_{0,3}$$

Palladium ist vergleichsweise teuer und bildet maximal nur  $\text{PdQ}_1$ . Ein Vorteil ist seine Unempfindlichkeit gegen Lufteinbruch.

### 3.2.3 Titan, Zirkonium

Titan- bzw. Zirkoniumhydrid haben bei Raumtemperatur einen fast unmessbar geringen Dissoziationsdruck ( $<10^{-17}$  mbar). Zur Desorption des gebundenen Wasserstoffes müssen die Hydride auf sehr hohe Temperaturen ( $>700^\circ\text{C}$ ) erhitzt werden. Dies ist mit einer hohen thermischen Belastung der Einschlussbehälter verbunden und kann zu hohen Permeationsraten von Tritium durch die Primärwand der Speicherbetten führen. Deshalb kommen Titan und Zirkonium in erster Linie nur für die Langzeitspeicherung bzw. Abfallbeseitigung infrage.

### 3.2.4 Vanadium

Die Gleichgewichtsdrücke von Vanadiumhydrid sind schon bei niedriger Temperatur sehr hoch. Beispielsweise beträgt er bei  $126^\circ\text{C}$  schon 101 bar und bei  $210^\circ\text{C}$  erreicht er bereits 781 bar. Vanadiumspeicher dienen deshalb schon als Hochdruckkompressoren [Carstens81] für die Tritiumbefüllung von Mikrotargets zum Einsatz bei Laser-Fusions-Experimenten. Für den sicheren Einschluss von Tritium ist Vanadium ungeeignet.

### 3.2.5 LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>

Im Savannah River Laboratorium, einer der größten Tritium-Produktionsstätten der USA, werden LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>-Systeme für die Tritiumspeicherung eingesetzt. Durch Variation der Aluminiumkonzentration des Getters kann der Gleichgewichtsdruck bei gegebener Temperatur optimiert werden. Zudem zeigt das Material im Gegensatz zu vielen anderen Legierungen eine gute Beständigkeit gegen Disproportionierung. Diese würde dazu führen, dass Tritium bei der Entmischung der Legierung in La und andere Phasen aufgrund des äußerst geringen Gleichgewichtsdruckes des La-Q-Systems im Metall praktisch irreversibel gebunden bleiben würde.

### 3.2.6 ZrNi

ZrNi zeichnet sich durch eine hohe Speicherkapazität aus. Wie bei Uran können pro Formeleinheit der Metalllegierung drei Wasserstoffatome gebunden werden. Allerdings hat das p-c-T-Diagramm des ZrNi - Wasserstoffsystems zwei Plateaus (3-Phasenbereiche). Zuerst bildet sich eine ZrNiQ<sub>1</sub>-Phase mit einem sehr niedrigen Gleichgewichtsdruck (  $10^{-4}$  mbar bei 25°C ) aus. Danach entsteht eine ZrNiQ<sub>3</sub> – Phase mit höherem Gleichgewichtsdruck (0,3 mbar bei 25°C). Da sich der Wasserstoff aus der ZrNiQ<sub>1</sub>-Phase nur mit sehr hohen Temperaturen freisetzen lässt, bleibt ein wesentlicher Teil des gespeicherten Gases immer gebunden.

### 3.2.7 ZrCo

In den letzten Jahren wurden mehrere Arbeiten zur Untersuchung von ZrCo als möglichen Ersatz für Uran als Speichermaterial für Wasserstoffisotope durchgeführt.

ZrCo - Hydrid hat, ähnlich wie Uranhydrid, bei Raumtemperatur einen sehr niedrigen Gleichgewichtsdruck und benötigt zur Gasfreisetzung eine niedrigere Temperatur als Uranhydrid.

Ein wichtiger Vorteil von ZrCo gegenüber Uran ist, dass es keiner Kernmaterialüberwachung unterliegt. Andererseits neigt die intermetallische Verbindung bei höheren Temperaturen und gleichzeitig höheren Wasserstoffdrücken zur Disproportionierung gemäß:



Dies ist von Nachteil, da dadurch die reversible Speicherkapazität von ZrCo deutlich geringer wird. Im Gegensatz zu ZrCo bindet ZrCo<sub>2</sub> nur sehr wenig Wasserstoff. Ein weiterer gravierender Nachteil ist die äußerst hohe thermische Stabilität von ZrQ<sub>2</sub>.



### 3.3 Das System Zirkonium/Kobalt-Wasserstoff: Stand der Kenntnisse

Schon früh [Pebler66], [Padurets77], wurde die Reaktion von Zirkoniumlegierungen mit Wasserstoff untersucht. Der Aspekt der Tritiumspeicherung in ZrCo gewann ab Mitte der achtziger Jahre wegen dem verstärkten Interesse an der Fusionsforschung erheblich an Bedeutung.

#### 3.3.1 Allgemein

Bestimmt man die Wasserstoff - Aufnahmekapazität einer ZrCo-Legierung in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung [Padurets77], findet man das Maximum bei einem Zr/Co-Verhältnis von 1 (Abbildung 14).

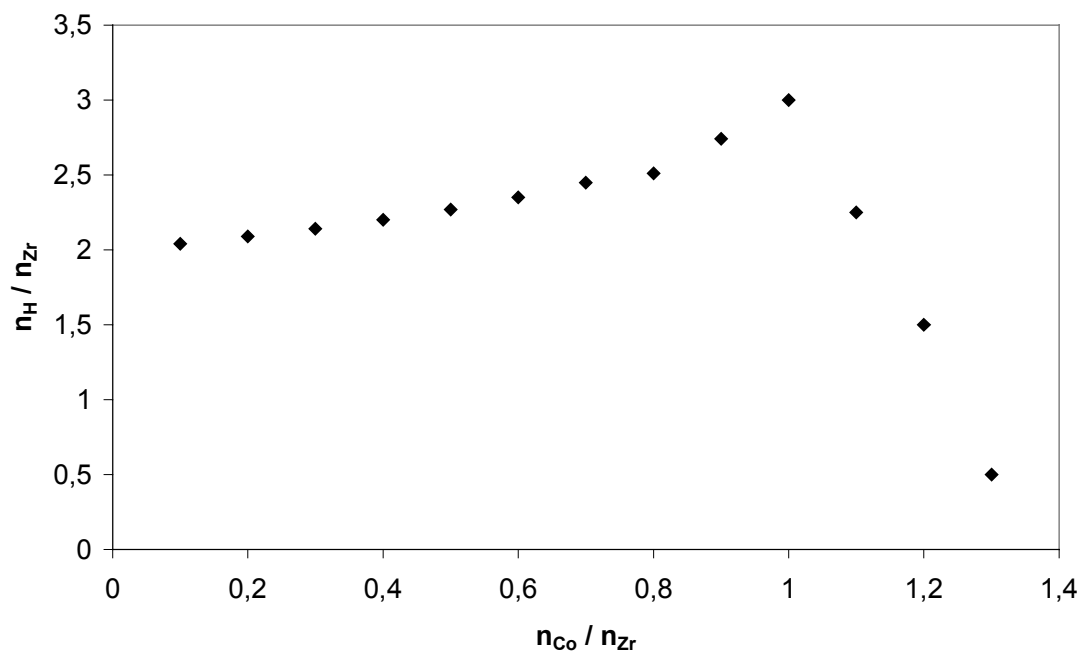


Abb. 14: Wasserstoff - Aufnahmekapazität einer ZrCo-Legierung in Abhängigkeit von dem Zr/Co - Atomverhältnis [Padurets77]

Eine ZrCo-Legierung mit einem Zr/Co-Verhältnis von 1 kristallisiert zu einem krz-Gitter (CsCl-Gittertyp) [Pechin64]. Diese Struktur bleibt in der  $\alpha$ -Phase des Systems ZrCo/Q bestehen. Hydriert man weiter, führt dies über die  $\alpha$ - $\beta$ -Übergangsphase zur  $\beta$ -Phase mit einer orthorombischen Kristallgitterstruktur (CrB-Strukturtyp) [Kost80]. Die Grenzstöchiometrie für das Systems ZrCoQ<sub>x</sub> ist  $x = 3$ .

### 3.3.2 Speichereigenschaften

Erste Ergebnisse zum Sorptions- / Desorptionsverhalten des Systems  $\text{ZrCo}/\text{H}_2$  in Hinblick auf Eignung als Tritiumspeicher wurden von T. Nagasaki et. al. [Nagasaki85] 1985 veröffentlicht. Die von ihnen gemessenen Druck - Konzentration - Isothermen sind in Abb. 15 dargestellt.

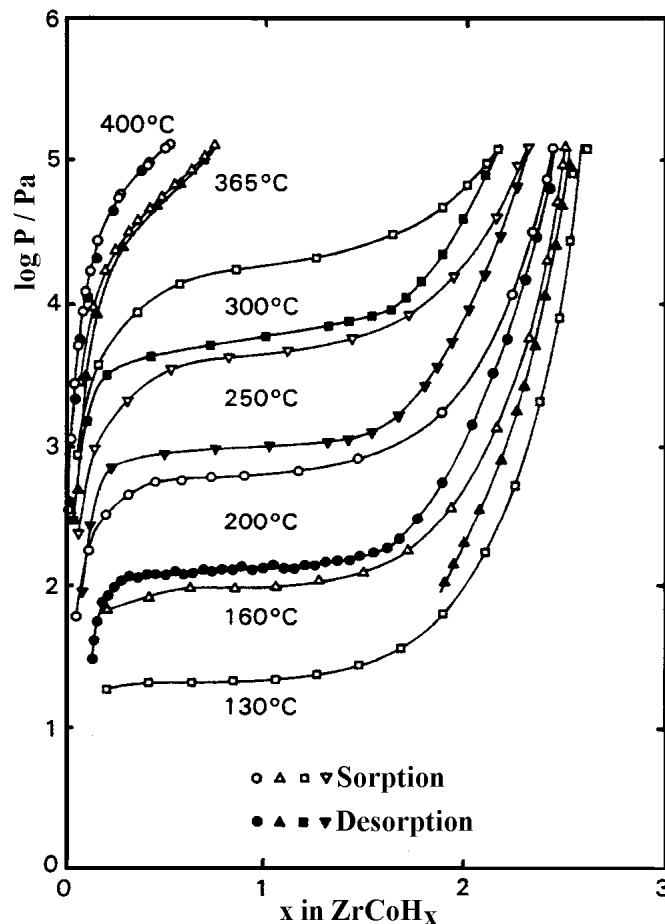


Abb. 15: Druck-Konzentrations-Isothermen für das System  $\text{ZrCoH}_x$  [Nagasaki85]

Gemessen wurde der Druck-Konzentrations-Zusammenhang im Temperaturbereich von 130 - 400°C sowohl bei der Sorption als auch bei der Desorption von Wasserstoff (Protium). Man erkennt, dass die Isothermen die bei der Sorption und der Desorption gemessen wurden unterschiedlich sind. Dieses auch als Hysterese bekannte Verhalten zeigen viele Metalllegierungen.

Die Desorption bei Temperaturen höher als 365°C ergab für den Konzentrationsbereich  $x > 0,8$  einen Gleichgewichtsdruck von mehr als 1 bar.

Aus technischen Gründen (Glasapparatur) wurde der Systemdruck auf 1bar begrenzt. Höhere Gleichgewichtsdrücke konnten daher nicht gemessen werden.

Im Unterschied zu Uran ist das 3-Phasen-Plateau im System ZrCo-Q<sub>2</sub> nicht waagrecht, sondern zeigt eine leichte Steigung. Die Mitte der Plateaus liegt bei ungefähr ZrCoH<sub>0,8</sub>. Bei dieser Konzentration kann der Temperatur-Druck-Zusammenhang (Gleichung15) für die H<sub>2</sub>-Sorption aus den gemessenen Werten angenähert werden durch :

$$\log(P_{H_2} / Pa) = \frac{-3986K}{T} + 11,207$$

Da messtechnisch nur Drücke über 0.1 mbar ermittelt werden konnten, wurde die Gleichung auf Raumtemperatur extrapoliert. Der Gleichgewichtsdruck dieses Systems wurde bei 300 K zu ca.  $8 \cdot 10^{-3}$  Pa berechnet. Trotz der Annahme der Autoren [Nagasaki85], wonach durch Isotopieeffekte der Gleichgewichtsdruck für Tritium noch höher sein dürfte, wurde ZrCo als für die Tritiumspeicherung geeignetes Gettermaterial erachtet.

Als bald wurden in Japan erste ZrCo - Lagerbetten mit Speicherkapazitäten für bis zu 200 Liter Wasserstoffgas gebaut und getestet [Konishi86].

Shmayda et. al. [Shmayda90] verglichen die Eigenschaften von ZrCo mit denen von Uran. Einige Vorteile von ZrCo gegenüber Uran waren bereits bekannt. Neben seiner Nichtradioaktivität sind dies vor allem seine geringere Selbstentzündlichkeit [Longhurst88] sowie die scheinbar geringere Feinstaubbildung durch die Reaktion mit Wasserstoff [Irvine]. Zum Vergleich der Eigenschaften, die für den Einsatz in Tritiumanlagen wichtig sind, wurden zwei ähnliche Behälter mit ungefähr gleicher Masse Uran und ZrCo gefüllt und mit Wasserstoff (Protium) be- und entladen. Wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen waren:

- Uran sorbiert den Wasserstoff schneller als ZrCo
- Die maximale Speicherkapazität betrug UH<sub>2,98</sub> bzw. ZrCo<sub>2,66</sub>
- Die Sorptionsgeschwindigkeit von ZrCo nimmt mit der Anzahl der Sorptions / Desorptions - Zyklen ab

Devillers et al. [Devillers89] untersuchten 1989 Druck-Konzentrations-Isothermen der Systeme  $\text{ZrCoH}_x$  und  $\text{ZrCoD}_x$  im Temperaturbereich von  $150^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  (Abbildung 16).

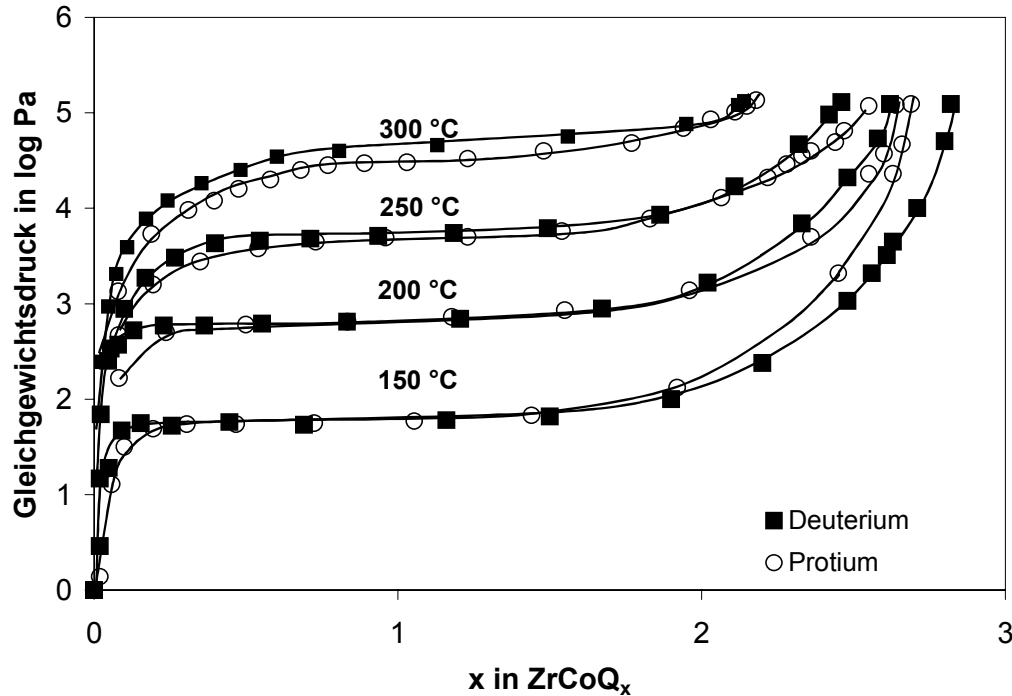


Abb. 16: Druck-Konzentrations-Isothermen für die Systeme  $\text{ZrCo}/\text{H}_2$  und  $\text{ZrCo}/\text{D}_2$  bei der Absorption [Devillers89]

Übereinstimmend mit früheren Daten von Nagasaki [Nagasaki85] haben die von Devillers et al. gemessenen Isothermen bei höheren Temperaturen ein leicht ansteigendes Plateau. Die Länge des Plateaus nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Im Temperaturbereich über  $250^\circ\text{C}$  ist der Gleichgewichtsdruck von  $\text{D}_2$  über  $\text{ZrCo}$  etwas höher als der von  $\text{H}_2$  über  $\text{ZrCo}$  gleicher Beladung. Vergleichende Messungen von Absorption-/Desorption-Isothermen zeigen wiederum einen Hysterese-Effekt (Abbildung 17).

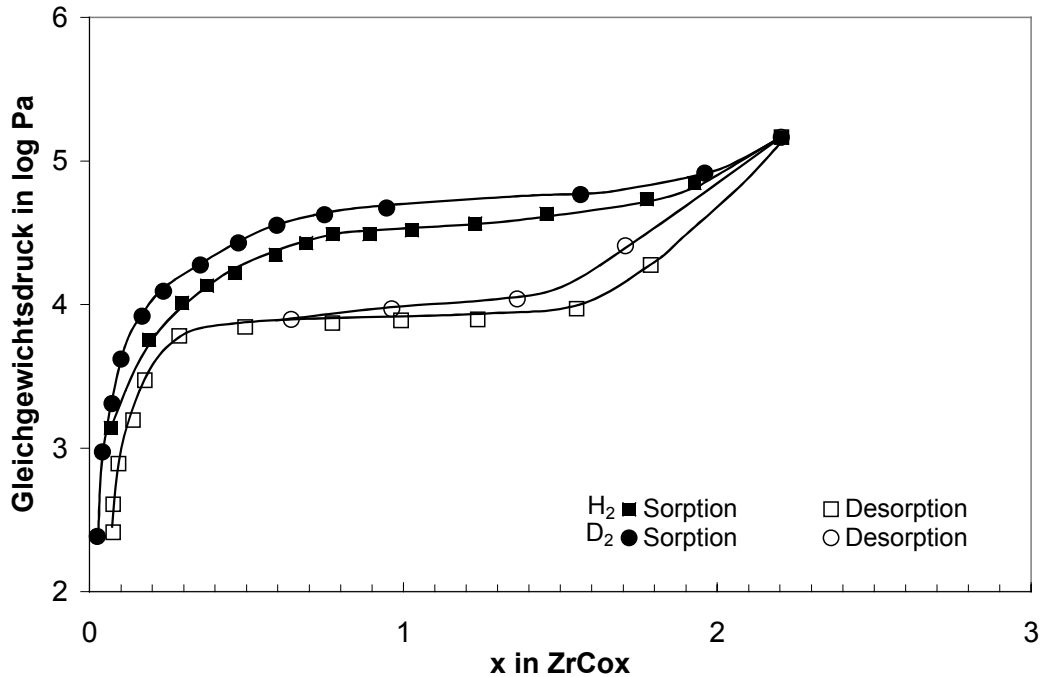


Abb. 17: Hysterese-Effekt bei der Absorptions- bzw. Desorptions-Isotherme (  $T=300^{\circ}\text{C}$  ) der Systeme ZrCo/H<sub>2</sub> und ZrCo/D<sub>2</sub> [Devillers89]

Bei gleicher Beladung des ZrCo ist der Gleichgewichtsdruck für die Desorption deutlich geringer als im Absorptionsmodus.

Aus den gemessenen Gleichgewichtsdaten wurden für den Druck–Temperatur–Zusammenhang :

$$\log(P_{Q_2} / Pa) = \frac{-A}{T / K} + B$$

im Konzentrationsbereich ZrCoQ<sub>0,8</sub> bis ZrCoQ<sub>2,0</sub> die van't Hoff Parameter A und B bestimmt.

Aus den van't Hoff-Parametern konnten die Werte der Enthalpie- und Entropieänderung bei der Wasserstoffabsorption berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Van't Hoff- Parameter und thermodynamische Funktionen bei der Absorption von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> an ZrCo im Konzentrationsbereich ZrCoQ<sub>0,8</sub> bis ZrCoQ<sub>2,0</sub> [Devillers89]

	van't Hoff-Parameter		$\Delta H$ kJ/mol	$\Delta S$ J/mol K
	A	B		
H <sub>2</sub>	4261	11,93	-81,5	-132,7
D <sub>2</sub>	4571	12,65	-87,5	-146,4

Aus den Daten geht hervor, dass bei niedrigen Temperaturen  $\text{ZrCoD}_x$  stabiler ist als  $\text{ZrCoH}_x$  d.h. einen niedrigeren Gleichgewichtsdruck aufweist. Wegen der Entropiedominanz bei zunehmender Temperatur kehrt sich dieser Sachverhalt um, und es sollte bei einer bestimmten Temperatur eine Überschneidung der Gleichgewichtsdrücke beobachtet werden. In Abb. 18 sind die mit den aus Tabelle 1 berechneten Temperatur-Druck-Verläufe für die Systeme  $\text{ZrCo}/\text{H}_2$  und  $\text{ZrCo}/\text{D}_2$  dargestellt.

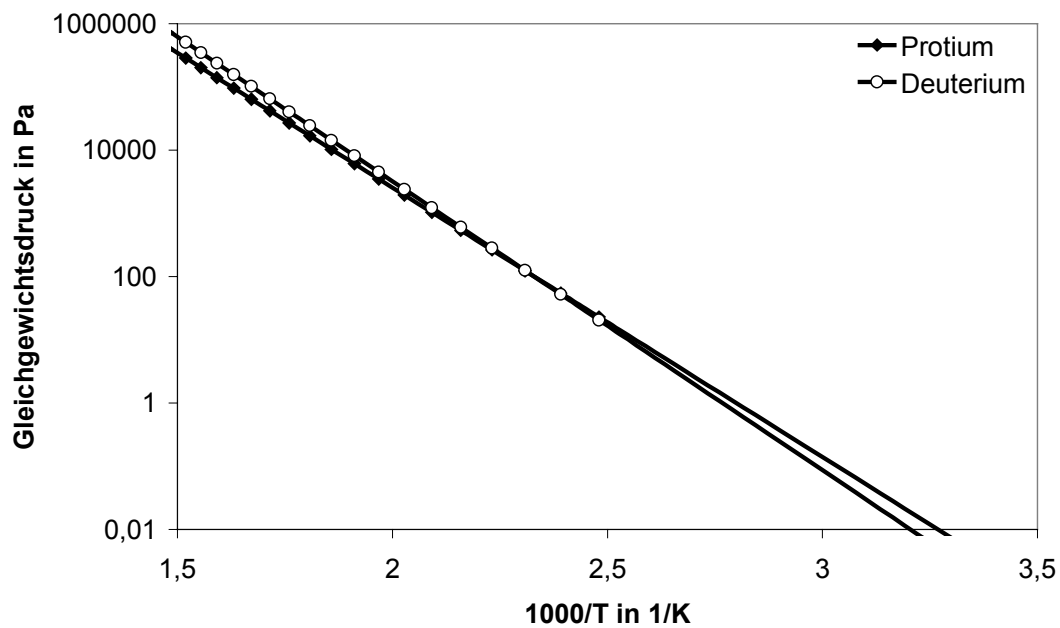


Abb. 18: Mit den Daten aus Tabelle 101 berechnete Gleichgewichtsgeraden der Systeme  $\text{ZrCo}/\text{H}_2$  und  $\text{ZrCo}/\text{D}_2$  [Devillers89]

Wendet man die Van't Hoff -Gleichung auf Raumtemperatur an, ergeben sich folgende Gleichgewichtsdrücke:

- $\text{ZrCo}/\text{H}_2$ :  $p(T=300\text{K}) = 5,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$
- $\text{ZrCo}/\text{D}_2$ :  $p(T=300\text{K}) = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$

Heics et al. [Heics92] verglichen die Absorptionsgeschwindigkeit und die Druck-Konzentrations-Isothermen für die Systeme  $\text{ZrCo}/\text{H}_2$  und  $\text{ZrCo}/\text{T}_2$ . Der Einfluss des Tritiumzerfalles ( $\text{He-3}$ -Produktion) während der Lagerung auf die Geschwindigkeit der Absorption wurde ebenfalls untersucht.

Im Temperaturbereich von 100°C bis 350°C berechneten sie die van't Hoff-Parameter der Gleichung:

$$\log(P_{Q_2} / Pa) = \frac{-A}{T / K} + B$$

für ZrCoH<sub>0,8</sub>, ZrCoH<sub>1,5</sub>, ZrCoT<sub>0,8</sub>, ZrCoT<sub>1,5</sub> (Tabelle 2).

Tabelle 2: Van't Hoff-Parameter nach [Heics92] für ZrCoQ<sub>x</sub> (Q=T,H ;x=0,8 und 1,5)

ZrCoQ <sub>x</sub>	van't Hoff-Parameter	
	A	B
ZrCoH <sub>0,8</sub>	3959	10,81
ZrCoT <sub>0,8</sub>	3880	10,86
ZrCoH <sub>1,5</sub>	3828	10,76
ZrCoT <sub>1,5</sub>	3834	11,02

Die sich daraus ergebenden Druck–Temperatur–Verläufe zeigen für das ZrCo/T<sub>2</sub>-System bei gleicher Konzentration und Temperatur durchweg höhere Gleichgewichtsdrücke (Abb.19). Eine Überschneidung der Verläufe beider Systeme wie bei Devillers [Devillers89] wurde nicht festgestellt. Ferner wurde beobachtet, dass das Protium (H<sub>2</sub>) bei sonst gleichen Versuchsbedingungen immer schneller absorbiert wird als Tritium, und die Einlagerung von Tritium (Lagerzeit 57 Tage) keinen Einfluss auf die Absorptionsgeschwindigkeit hat.

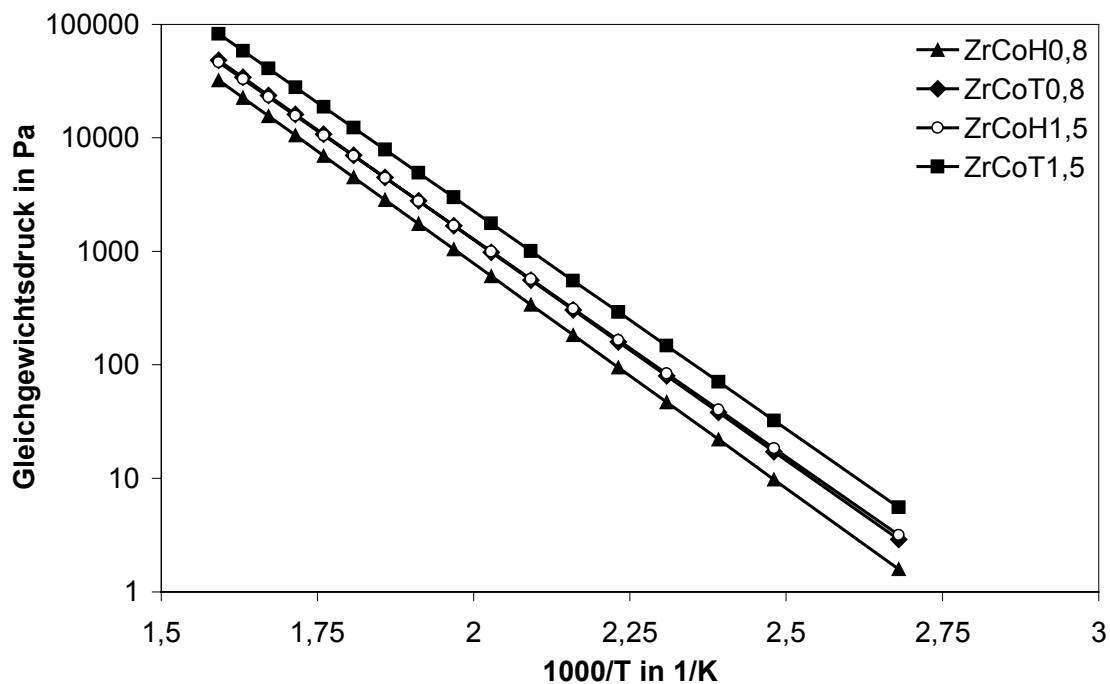


Abb. 19: Van't Hoff-Isochoren nach [Heics92] für ZrCoQ<sub>x</sub> (Q=T,H ;x=0,8 und 1,5)

Devillers et al. beschäftigten sich 1992 mit der Untersuchung des 2-Phasen – Bereiches der Systeme ZrCo/H<sub>2</sub> und ZrCo/D<sub>2</sub> [Devillers93]. In diesem Bereich ist das Gas in der Metall-Phase ( $\alpha$ -Phase) gelöst. Der Druck-Konzentrations-Zusammenhang folgt dem Sieverts – Gesetz:

$$\sqrt{P_{Q_2(g)}} = \frac{1}{K_S} \cdot x$$

Für ZrCoQ<sub>x</sub> liegt dieser Bereich zwischen  $0 < x < 0,07$ . Zwischen 200°C und 500°C wurden für beide Systeme die Sieverts - Konstanten  $K_S$  ermittelt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Sievertskonstanten für die Löslichkeit von H und D in ZrCo [Devillers93]

Temperatur K	H		D	
	$x_{\max}$	$10^4 K_S$ Pa <sup>-1/2</sup>	$x_{\max}$	$10^4 K_S$ Pa <sup>-1/2</sup>
473	0,069	70,84	0,067	58,32
523	0,065	35,86	0,076	30,21
573	0,054	19,88	0,077	16,34
623	0,069	12,36	0,060	10,35
673	0,049	8,172	0,061	7,333
723	0,032	5,653	0,041	5,072
773	0,051	4,47	0,049	3,814

Das Verhältnis  $(K_S)_H / (K_S)_D$  der gemessenen Sievertskonstanten für H und D war im gesamten Temperaturbereich annähernd konstant und betrug 1,182. Dies entspricht einem Verhältnis der Gleichgewichtsdrücke der Systeme ZrCo-H<sub>2</sub>/ZrCo-D<sub>2</sub> im Löslichkeitsbereich von 1,4.

Wie in Kap. 3.1.2 dargestellt, lässt sich die Sievertsgleichung auch darstellen als (Gl.12):

$$\sqrt{P_{Q_2(g)}} = \frac{x}{x_s} \exp \left\{ \frac{\Delta \bar{H}_Q^\infty}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_Q^{nc\infty}}{R} \right\} = \frac{1}{K_S} \cdot x$$

Durch Auswertung dieser Gleichung mit Hilfe der gemessenen Werte für  $K_S$  berechneten Devillers et al. die partielle molare Lösungsenthalpie sowie den Nichtkonfigurationsanteil der molaren Lösungsentropie bei unendlicher Verdünnung:

$$\Delta \bar{H}_H^\infty = -28,2 \text{ kJ/mol}_H; \quad \Delta \bar{S}_H^{nc\infty} = -73,5 \text{ J/(K} \cdot \text{mol}_H)$$

$$\Delta \bar{H}_D^\infty = -27,7 \text{ kJ/mol}_D; \quad \Delta \bar{S}_D^{nc\infty} = -74,2 \text{ J/(K} \cdot \text{mol}_D)$$



### 3.3.3 Disproportionierung

Devillers et al. [Devillers92] untersuchten 1991 den Einfluss hoher Temperaturen ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) und hoher Drücke ( $>100\text{ kPa}$ ) auf die Stabilität von  $\text{ZrCoH}_x$ . Die Versuche wurden im Desorptions- und Absorptionsmodus durchgeführt. Beim Absorptionsmodus wird eine aufgeheizte  $\text{ZrCo}$  - Probe bei hoher Temperatur mit Wasserstoff bis zu einem bestimmten Gleichgewichtsdruck beladen und über einen längeren Zeitraum auf hoher Temperatur belassen. Beim Desorptionsmodus wird eine beladene  $\text{ZrCoH}_x$  - Probe isochor aufgeheizt und das sich einstellende Gas / Feststoffsystem über einen längeren Zeitraum bei hoher Temperatur verweilen gelassen. In beiden Fällen wurde während der Verweilzeit bei hoher Temperatur eine Abnahme des Gasdruckes festgestellt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur war der Gasdruck entsprechend der sich theoretisch einzustellenden Druck – Temperatur – Konzentrationsverhältnisse zu hoch. Dies weist darauf hin, dass sich durch den Einfluß hoher Temperaturen und hoher Wasserstoffdrücke aus der  $\text{ZrCo}$  - Phase zwei neue Phasen bilden, die zum einen bei hoher Temperatur geringere Gleichgewichtsdrücke aufweist und zum anderen bei Raumtemperatur nur wenig Wasserstoff bindet. Tatsächlich ergab die Untersuchung der Proben mittels Röntgen - Diffraktometrie eine Disproportionierung des  $\text{ZrCo}$  entsprechend Gl.16. Während  $\text{ZrCo}_2$  viel weniger Wasserstoff bindet als  $\text{ZrCo}$ , ist  $\text{ZrH}_2$  selbst bei hohen Temperaturen sehr stabil. Ohne den Einfluss von Wasserstoff ist die intermetallische  $\text{ZrCo}$  - Phase beim Erhitzen unter Vakuum stabil bis über  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Bei den Experimenten mit Wasserstoffdrücken bis  $1 \cdot 10^6\text{ Pa}$  und Temperaturen bis  $610^{\circ}\text{C}$  wurde eine deutliche Abhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit und des Grades der Abnahme reversibler Speicherkapazität von der Temperatur festgestellt. So nahm z.B. beim Absorptionsmodus mit Anfangsdrücken von max.  $120\text{ kPa}$  bei  $500^{\circ}\text{C}$  die Speicherkapazität nach 16 Stunden um 66% ab. Bei  $400^{\circ}\text{C}$  wurde nach 160 Stunden ein Verlust an reversibler Speicherkapazität von 10% gemessen. Noch höhere Speicherkapazitätsverluste wurden im Desorptionsmodus mit einem maximalen Gasdruck von  $100\text{ kPa}$  gemessen: 86% Abnahme bei  $450^{\circ}\text{C}$  nach 16 Stunden bzw. 36% bei  $350^{\circ}\text{C}$  nach 121 Stunden. Bei Versuchen mit Wasserstoffdrücken von  $1 \cdot 10^6\text{ Pa}$  und  $423^{\circ}\text{C}$  betrug die Abnahme nach 16 Stunden 94 %.

Das disproportionierte  $\text{ZrCoH}_x$  konnte durch Erhitzen auf  $> 450^{\circ}\text{C}$  unter Vakuum zum Teil reproporioniert werden. Derart reproporioniertes Material disproportioniert jedoch in nachfolgenden Experimenten deutlich schneller als frische  $\text{ZrCo}$ -Proben. Die Möglichkeit der vollständigen Regenerierung von disproportioniertem  $\text{ZrCo}$  wurde nicht untersucht.

S. Konishi et. al untersuchten 1995 [Konishi95] ebenfalls das Disproportionierverhalten von ZrCo. Proben von ZrCo und  $\text{ZrCoH}_{2,6}$  wurden in einem geschlossenen Volumen bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Bei Wasserstoffdrücken gleich oder höher der einer jeweiligen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtsdrücken war das ZrCo bei 500°C nach 5 Stunden vollständig in  $\text{ZrH}_2$  und  $\text{ZrCo}_2$  aufgetrennt. Bei 400°C war nach 10 Stunden noch keine Spur einer Phasentrennung mittels Röntgen - Diffraktometrie erkennbar. Nach mehr als 40 Stunden war aber auch bei dieser Temperatur das Material disproportioniert. Wurde während der Beanspruchungszeit der Gasdruck durch Abpumpen unterhalb des entsprechenden Gleichgewichtsdruckes gehalten, konnte keine Phasentrennung detektiert werden.

K.Watanabe et al. [Watanabe95] berichteten über Experimente, bei denen ZrCo und Wasserstoff im Verhältnis  $n_{\text{H}}/n_{\text{ZrCo}}=3$  in einem geschlossenen Volumen zyklisch aufgeheizt und wieder abgekühlt wurden. Die Heizzeit betrug jeweils 30 Minuten. Es wurden Zyklen bei 400°C bis 600°C durchgeführt. Nach einer je nach Temperatur unterschiedlichen Anzahl von Zyklen war das ZrCo vollständig disproportioniert. Überraschenderweise war die Anzahl der zur vollständigen Phasentrennung notwendigen Zyklen bei 600°C höher als bei niedrigeren Temperaturen.

Aufgrund dieser Beobachtung unternahmen die Autoren weitere Untersuchungen von Kinetik und Mechanismus der Disproportionierung von ZrCo [Hara96]. Die Experimente erfolgten sowohl im isothermen Desorptionsmodus ( $n_{\text{Q}}/n_{\text{ZrCo}}=3$ ) als auch im Zyklusbetrieb ( $n_{\text{Q}}/n_{\text{ZrCo}}=2.8$ ) mit Protium und Deuterium. Es wurde beobachtet, dass im Temperaturbereich zwischen 400°C und 500°C die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung mit steigender Temperatur zunimmt. Ab 600°C nimmt die Reaktionsrate mit steigender Temperatur ab. Die Reaktion war mit Protium immer schneller als mit Deuterium. Dieser Isotopieeffekt war bei 400°C am deutlichsten und wurde bis 500°C mit steigender Temperatur geringer, um ab 600°C mit steigender Temperatur wieder zuzunehmen.

Aus den gemessenen Reaktionsraten wurde für die Arrhenius - Gleichung:

$$k = A \exp(-E_A/R \cdot T) \quad (17)$$

mit:  $k$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$E_A$  = Arrhenius' sche Aktivierungsenergie

$A$  = Frequenzfaktor

die Aktivierungsenergie (154 kJ/mol für H, 159 kJ/mol für D) und der Frequenzfaktor ( $1,07\text{E}+10\text{ s}^{-1}$  bzw.  $1,34\text{E}+10\text{ s}^{-1}$ ) berechnet. Der Wechsel der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit einer Änderung des Reaktionsmechanismus erklärt. Danach wird ab 600°C aus einer Reaktion vom Typ "interface growth mechanism" eine homogene Reaktion erster Ordnung.

Bekris et al. [Bekris00] erklärten den Disproportionierungsvorgang durch die damit verbundenen Änderungen der Metallstruktur. ZrCo hat eine kubische Struktur (krz) mit einem Gitterparameter von  $a = 3.196\text{ Å}$  [Harris70]. Während der Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff ändert sich die Kristallstruktur. Die hydrierte Form  $\text{ZrCoH}_3$  ist orthorombisch mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle. Dies bedeutet eine Volumenvergrößerung von 20% ( $a = 3.53\text{ Å}$ ,  $b = 10.48\text{ Å}$ ,  $c = 4.3\text{ Å}$ ) [Irodova78]. Während dieser Umwandlung entstehen 4 asymmetrische oktaedrische Zwischengitterplätze und 8 symmetrische tetraedrische Zwischengitterplätze in denen der Wasserstoff stabilisiert werden kann (Abb. 20). Da die Stabilität des Hydrides mit der Größe der Zwischengitterplätze zunimmt, kann man annehmen, dass durch Aufheizen während der Desorption des Wasserstoffes zuerst die Tetraederplätze frei werden. Folglich kann die verbleibende Zwischenverbindung als eine metastabile orthorombische ZrCo/H-Form angesehen werden, in der hauptsächlich Oktaederplätze mit Wasserstoff besetzt sind. So eine Verbindung wird bei genügend hoher Temperatur und / oder in der Gegenwart von Wasserstoff disproportionieren, um die stabileren Verbindungen  $\text{ZrH}_2$  und  $\text{ZrCo}_2$  zu bilden. Da  $\text{ZrH}_2$  sehr stabil ist, benötigt die Reproportionierungsreaktion Hitze und Vakuum, um die Zr-H-Bindung zu brechen. Nach der Reproportionierung ist die kubische Struktur und das Wasserstoffabsorptionsvermögen von ZrCo wieder hergestellt.

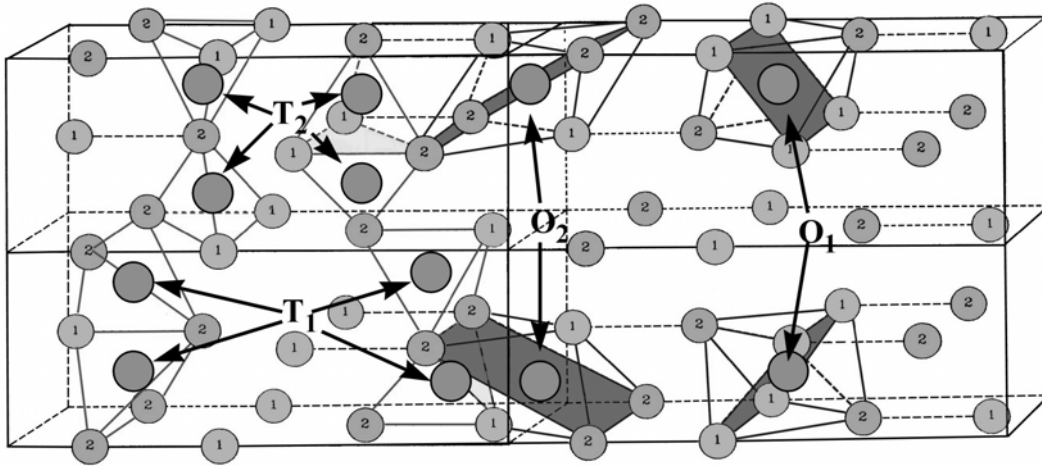


Abb. 20: Struktur von  $\text{ZrCoH}_3$ ; 1 und 2 stehen für Zr bzw. Co; T bzw. O sind die möglichen Tetraeder- bzw Oktaederplätze

## 4. Experimentelle Arbeiten

### 4.1 Versuchsaufbauten

Aufgrund der eingangs erwähnten radiologischen und physikalischen Eigenschaften von Tritium dürfen größere Tritiummengen nur in dafür ausgelegten und behördlich genehmigten Einrichtungen gehandhabt werden. Deshalb konnten die in dieser Arbeit beschriebenen Tritiumexperimente nur im Tritiumlabor Karlsruhe durchgeführt werden.

#### 4.1.1 Das Tritiumlabor

Das Tritiumlabor Karlsruhe (TLK) ist eine Einrichtung des Forschungszentrums Karlsruhe. Hier werden im Rahmen des Europäischen Fusions - Technologie - Programms Experimente zur Tritiumtechnologie des Brennstoffkreislaufes eines zukünftigen Fusionsreaktors durchgeführt. In seiner Ausstattung und dem genehmigten Tritiuminventar (40 g) ist es zur Zeit einmalig in Europa [Ache90], [Schira91], [Besserer92], [Vollmer95], [Besserer96]. Zur Realisierung des Experimentierbetriebs stehen im Labor konventionelle und Tritium-Infrastruktursysteme zur Verfügung. Die konventionellen Infrastruktursysteme sind die Lüftungsanlage, die Elektrizitätsversorgung, die Druckluftversorgung sowie Einrichtungen zur Versorgung mit Hilfgasen und Kühlwasser. Die Tritium-Infrastruktur sind die Systeme zur:

- Tritiumspeicherung: **Tritiumlager**
- Trennung von Wasserstoffisotopen: **Isotopen - Trennanlage**
- Gasanalyse: **Tritium-Messtechnik**
- Ver- und Entsorgung der Experimente mit Tritium: **Tritium-Transfersystem, Transportbehälter**

Die Abtrennung von Verunreinigungen aus tritiumhaltigen Gas erfolgt in einer technischen Experimentiereinrichtung.

Jedes tritiumführende Gewerk besteht aus einem Primärsystem, einem Vakuumsystem und einer 2. Hülle. Als Primärsystem wird der Teil der Anlage bezeichnet, der mit hohen Tritiumkonzentrationen in Kontakt kommt. Seine Ausführung entspricht den Anforderungen

der Ultrahochvakuum - Technik. Die darin verwendeten Komponenten müssen hinsichtlich ihrer Tritiumtauglichkeit qualifiziert sein und sind weitgehend standardisiert. Das Vakuumsystem dient der Evakuierung des Primärsystems vor seiner Befüllung mit Tritium oder nachdem das Tritium gespeichert wurde. Die erreichbaren Drücke liegen unterhalb 0,1 Pa. Die 2. Hülle umschließt das Primärsystem. Sie wird meist aus einem Handschuhkasten gebildet. Jede 2. Hülle besitzt ein eigenes Tritiumrückhaltesystem (TRS) und eine Unterdruckhaltung (UDH). Aus der Atmosphäre der 2.Hülle wird kontinuierlich ein Gasstrom entnommen und durch das TRS geleitet. Befinden sich Wasserstoffisotope ( $\text{Q}_2$ ) im Gas, werden sie im TRS katalytisch oxidiert und das gebildete  $\text{Q}_2\text{O}$  an Molekularsieben gebunden. Der so gereinigte Gasstrom wird in den Handschuhkasten zurückgeführt. Mit zwei Ionisationskammern wird die Tritiumkonzentration im Gasstrom vor und nach dem TRS gemessen. Die Pumpenabgase aus den Vakuumsystemen sowie ein Teilvolumenstrom aus der 2. Hülle werden durch ein zentrales Tritiumrückhaltesystem (ZTS) geleitet, bevor sie durch den Kamin das Labor verlassen. Die Entnahme eines Teilvolumenstromes aus den 2. Hüllen durch das ZTS dient zur Erzeugung eines Unterdruckes im Handschuhkasten gegenüber der Laboratmosphäre. Dieser Unterdruck wird durch die Unterdruckhaltung geregelt. Die Tritiumabscheidung erfolgt im zentralen Tritiumrückhaltesystem ähnlich wie in den TRS. In Abbildung 21 ist der Einschluss der Primärsysteme in die 2.Hülle sowie die Einrichtungen zur Tritiumabscheidung, Tritiumüberwachung und zur Unterdruckhaltung schematisch dargestellt.

Folgende Anforderungen sind typisch für Primärsysteme und 2. Hüllen:

Zulässige Leckrate des gesamten Primärsystems:  $< 10^{-8} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$

Zulässige Leckrate einer Primärsystemkomponente:  $< 10^{-9} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$

Zulässige Leckrate eines Handschuhkastens:  $< 0,1 \text{ Vol \%} / \text{h}$

Unterdruck im Handschuhkasten: -4 bis -7 mbar gegenüber Laboratmosphäre

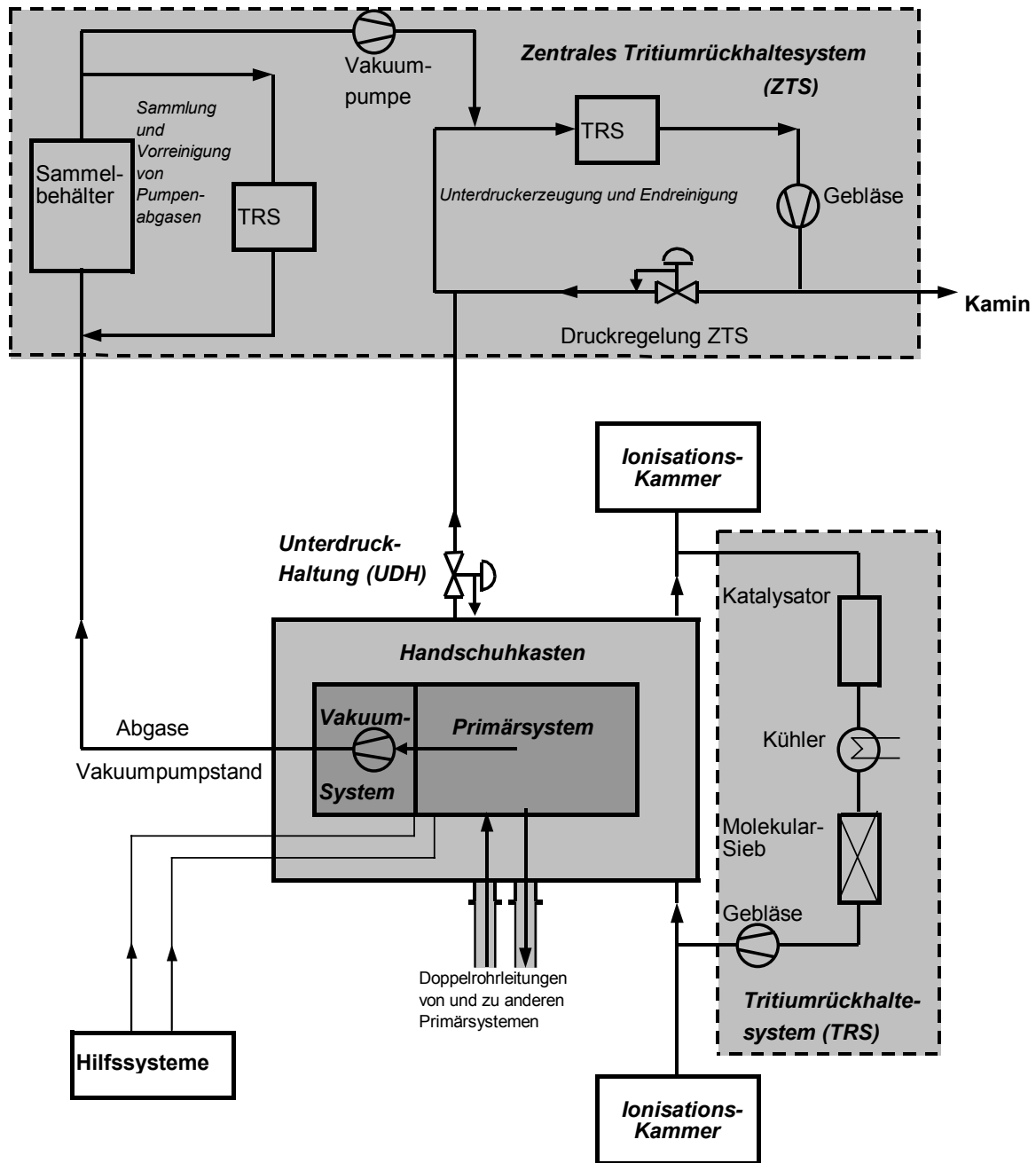


Abb. 21: Einschluss der tritiumführenden Systeme in 2. Hüllen und Systeme zur Tritium-Abscheidung, Tritiumüberwachung und zur Unterdruckhaltung

Einige tritiumführenden Anlagen sind mittels Transferleitungen miteinander verbunden. Diese Transferleitungen sind als Doppelrohre ausgeführt. Dabei ist die Primärsystem - Rohrleitung von einem zweiten Rohr umhüllt. Das äußere Rohr stellt die 2. Hülle dar. Es ist mittels Durchführungen an den Handschuhkasten einer der beiden verbundenen Anlagen angekoppelt.

Die Atmosphäre zwischen innerem und äußerem Rohr wird wie die Atmosphäre des entsprechenden Handschuhkastens gereinigt und überwacht. Alle Anlagen der Tritium-

Infrastruktur sind über Transferleitungen miteinander verbunden. Je nach Bedarf können auch Experimentiereinrichtungen über Doppelrohrleitungen mit Tritium versorgt werden. Ist dies nicht der Fall, erfolgt die Versorgung mittels mobiler Transportbehälter. Das Konzept des Tritiumverbundes im TLK ist in Abbildung 22 sehr vereinfacht dargestellt.

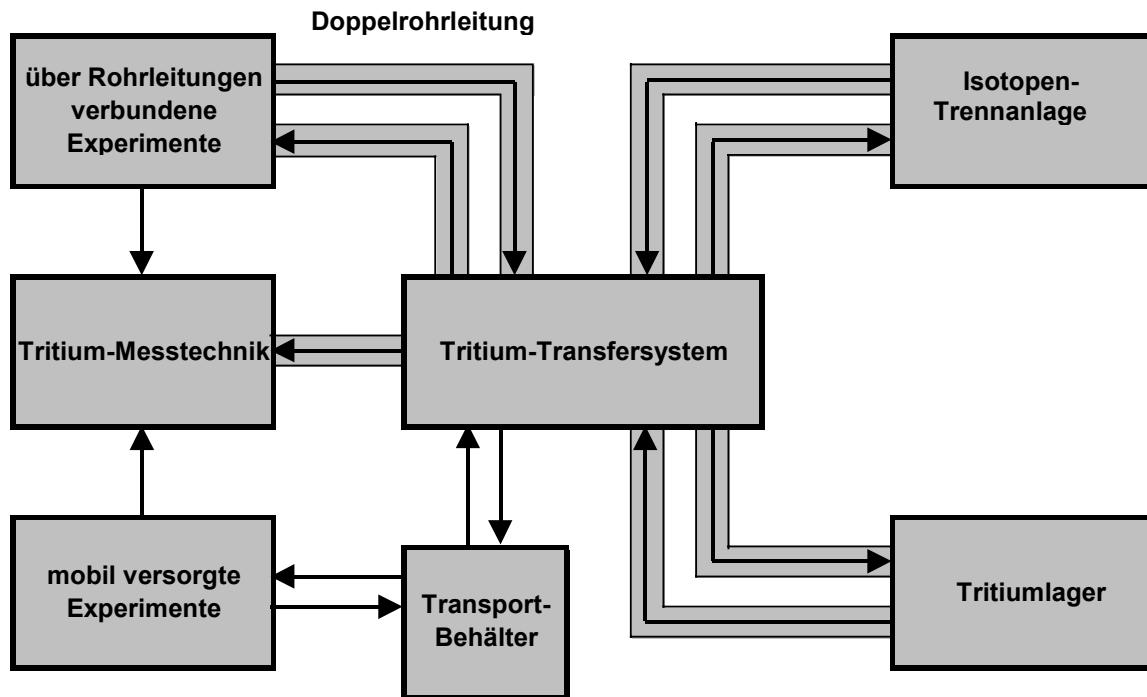


Abb. 22: Tritiumverbund im TLK

Die in dieser Arbeit mit Tritium durchgeführten Experimente fanden im Tritium-Transfersystem und im Tritiumlager des TLK statt. Gasanalysen tritiumhaltiger Gase wurden im Tritium - Messtechnik - System durchgeführt.

#### 4.1.2 Das Tritiumlager

Das Tritiumlager übernimmt die Speicherung von Tritium bzw. von Tritiumgemischen mit Protium und/oder Deuterium. Die Einlagerung erfolgt bei Raumtemperatur in gebundener Form als festes Metalltritid (bzw. Metalldeuterid oder Metallhydrid). Zur Zersetzung des Metalltritids wird dieses auf max. 490°C erhitzt. Kernstück des Tritiumlagers sind die Lagerbehälter (Abbildung 23).



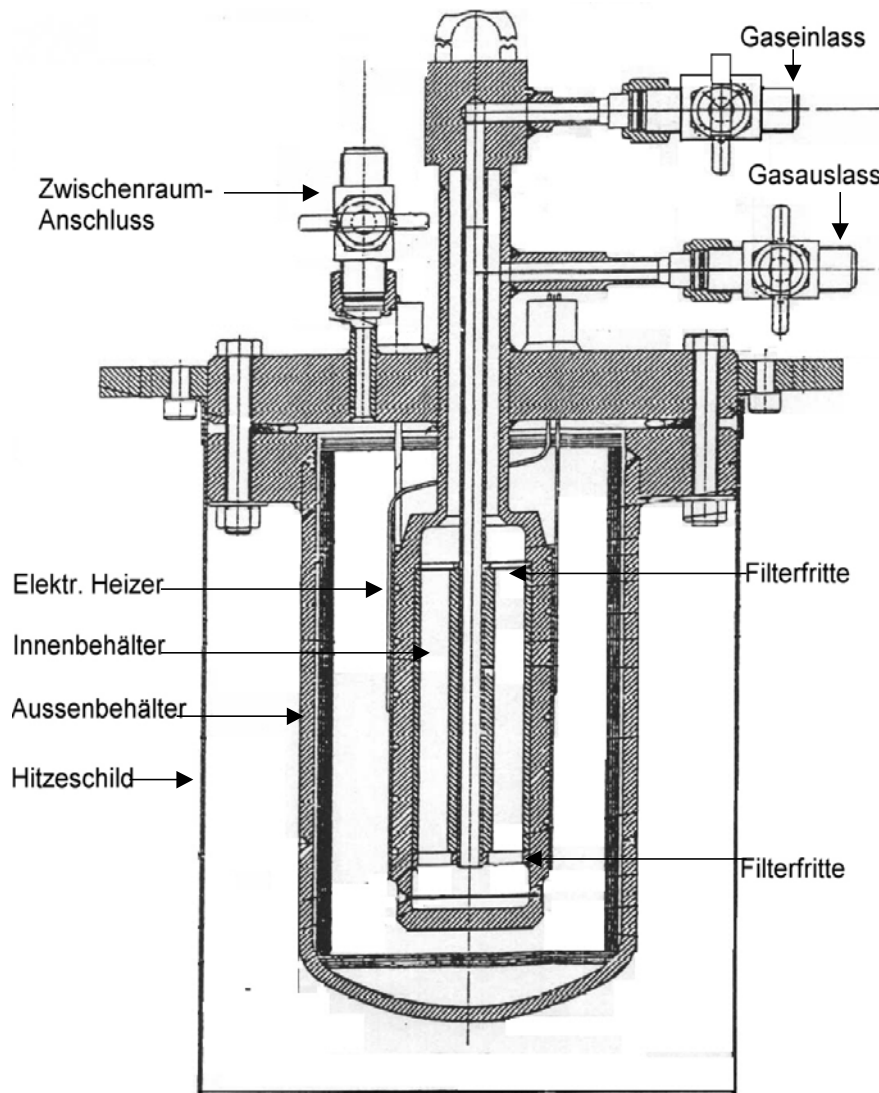


Abb. 23: Lagerbehälter des Tritiumlagers

Ein Lagerbehälter besteht aus einem Innenbehälter, in dem sich das zum Speichern des Tritiums verwendete Gettermetall befindet. Ein zweiter Behälter umschließt den Innenbehälter vollkommen. Der Zwischenraum zwischen Innen- und Außenbehälter kann mit Helium bei variablem Unterdruck befüllt werden. Die Gaszu- und -abführung in den Innenbehälter erfolgt durch zwei Rohrleitungen. Das Gettermetall kann somit zur besseren Gasaufnahme durchströmt werden. Zur Aufheizung der Gettermetallschüttung dient eine auf den Außenmantel des Innenbehälters aufgewickelte Elektroheizung. Die Heiztemperatur wird mittels Thermoelementen überwacht und ist regelbar.

Ursprünglich verfügte das Tritiumlager über fünf baugleiche Lagerbehälter mit Uran als Gettermaterial. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anlage um vier weitere Urantritid -

Behälter (UTB) und einem Lagerbett mit ZrCo als Speichermetall erweitert. Dadurch wird es möglich, die spezifischen Gettereigenschaften von Uran und ZrCo unter nahezu gleichen Bedingungen zu vergleichen. In Abbildung 24 ist das Fließschema des Tritiumlagers dargestellt.

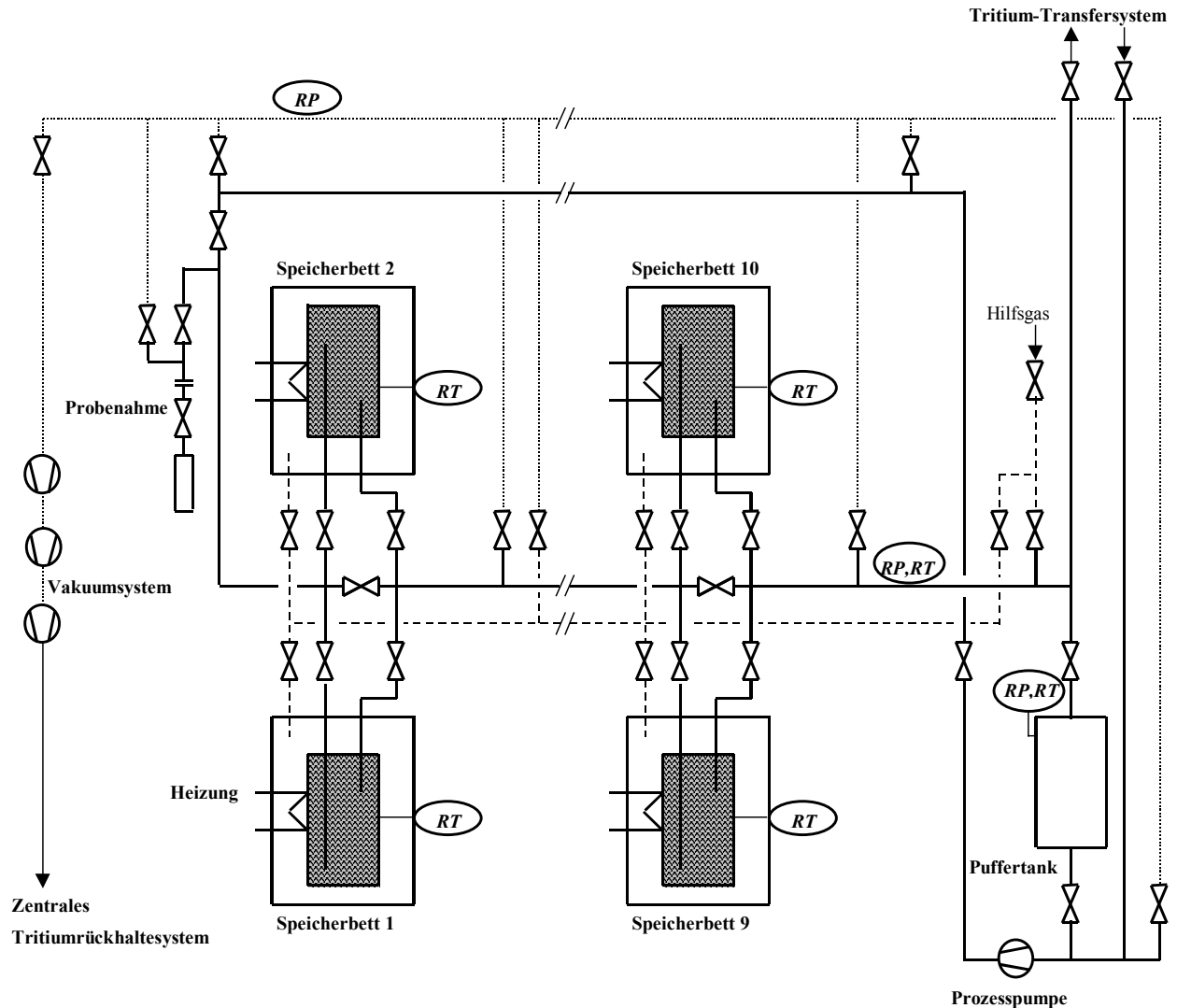


Abb. 24: Fließschema des Tritiumlagers im TLK (RT= Temperaturmessung, RP=Druckmessung)

Außer den Lagerbehältern besteht das Primärsystem des Tritiumlagers aus Rohrleitungen, Ventilen, einem Puffertank, einer Prozesspumpe und Messaufnehmern für Druck ( $10^{-9}$  mbar bis 2000 mbar) und Temperatur. Mit der Prozesspumpe wird das Gas durch die Gettermetallschüttung gepumpt. Der Puffertank dient zur Aufnahme von aus den Lagerbehältern freigesetztem Gas. Zur Analyse des gelagerten Gases ist im Primärsystem eine Gasprobenahmevorrichtung vorhanden. Hier können Gasproben in spezielle

Probenahmezylinder gefüllt werden. Die Analyse des Gases erfolgt in den Tritium-Meßsystemen (Gaschromatographen, Massenspektrometer, Ionisationskammern) des TLK. Mit dem zur Evakuierung des Primärsystems vorhandenen Vakuumsystem können Vakua bis  $10^{-7}$  mbar erreicht werden. Die Systeme des Tritiumlagers sind in einem Handschuhkasten mit  $9\text{ m}^3$  Rauminhalt eingebaut. Die Darstellung der Messwerte, das Aufheizen der Lagerbetten sowie die Schaltung der Pumpen und Ventile erfolgt mit einem Prozessleitsystem (PLS). Die Uranmenge pro UTB beträgt 0,84 mol (200g), das ZrCo-Lagerbett ist mit 1,065 mol (160g) ZrCo gefüllt.

#### **4.1.3 Das Tritium-Transfersystem**

Das Tritium-Transfersystem ist das zentrale Gewerk der Tritiuminfrastruktur des TLK. Praktisch alle Übergaben von Wasserstoffisotopen zwischen den tritiumführenden Systemen des TLK erfolgen über diese Anlage. Außerdem wird hier die Bilanzierung der Tritiumgasströme durchgeführt. Die Tritiumübernahme bzw. -abgabe von bzw. an das Tritiumlager, an die Isotopentrennanlage sowie an fest verrohrte Experimente geschieht über fest installierte Transferleitungen. Die Tritiumübernahme bei externer Anlieferung sowie die Tritiumtransfers von bzw. an nicht fest verrohrte Experimente erfolgen über geeignete Transportbehältnisse, wie Druckgasflaschen oder Metallgetter-Behälter. Dazu ist das Tritium-Transfersystem mit einer Ankoppelstelle inkl. Metallgetter-Heizung ausgestattet. Jeder Transfervorgang ist mit einer Tritiummessung verbunden. Die Bestimmung der Gasmenge erfolgt über eine Druck-Temperatur-Volumen - Messung in einem der drei Bilanzierbehälter. Deren Volumen ist genau bekannt. Die Messung von Druck und Temperatur geschieht mit Hilfe hochpräziser Manometer und Widerstandsthermometer. Die Gaszusammensetzung wird durch Analyse im Tritiummesstechnik-System bestimmt. Zusätzlich besteht das Primärsystem des Tritium-Transfersystems ebenfalls aus weiteren Messaufnehmern, Ventilen und einer Kombination aus zwei Prozesspumpen. Diese dienen dem Transfer von Gasen. Sie erreichen saugseitig einen Druck  $< 10^{-3}$  mbar. Zur Evakuierung des Primärsystems dient ein Vakuumsystem. Steuerung und Überwachung des Systems übernimmt auch hier das Prozessleitsystem. Das Tritium-Transfersystem ist in einem Handschuhkasten mit  $6\text{ m}^3$  Volumen installiert. In Abbildung 25 ist das Tritium-Transfersystem des TLK schematisch dargestellt.

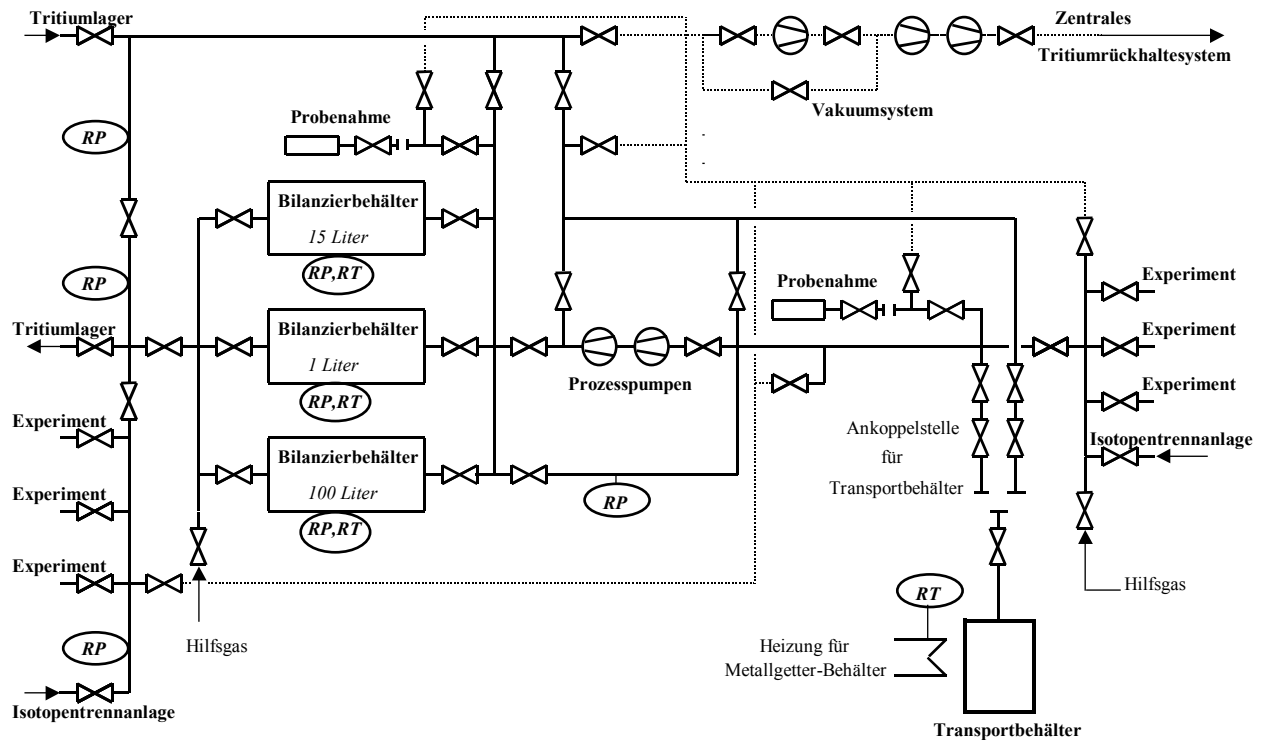


Abb. 25: Schema des Tritium-Transfersystems (RT= Temperaturmessung, RP=Druckmessung)

Wichtige technische Daten:

#### Bilanzieviolumen

100 l Behälter :  $108,000 \text{ E-3 m}^3$

15 l Behälter :  $17,181 \text{ E-3 m}^3$

1 l Behälter :  $1,490 \text{ E-3 m}^3$

#### Druckmessung in den Bilanzierbehältern

Kapazitive Membran-Absolutdruckaufnehmer, Typ MKS Baratron 390H/270B

Messbereich :  $10^{-2}$  bis 1000 mbar

Messunsicherheit : 0,05% vom Messwert

#### Temperaturmessung in den Bilanzierbehältern

Widerstandsthermometer Pt-100

Messbereich : 0 bis  $60^\circ\text{C}$

Toleranzklasse : A (max. Abweichung  $\pm 0,35^\circ\text{C}$ )

### Prozesspumpen

Kombination aus einer ganzmetallischen Balgpumpe, Typ Interatom IAD und einer ganzmetallischen Spiral-Taumelpumpe, Typ Normetex 9 CFM. Leistungsdaten der Kombination:

Minimaler Saugdruck :  $< 10^{-3}$  mbar

Maximaler Kompressionsdruck : 1500 mbar

Maximale Förderleistung : 50 Barliter/Minute bei 900 mbar Gasdruck

#### **4.1.4 Das Tritiummesstechnik-System**

Das Tritiummesstechnik - System dient zur Analyse tritierter Gase insbesondere zur Tritiumbilanzierung. Sein Primärsystem besteht im wesentlichen aus zwei Gaschromatographen. Mit dem einen Gaschromatographen werden Spurenanalysen sowie die Analyse der Wasserstoffisotope und des Heliumanteils durchgeführt. Der andere Gaschromatograph dient der Analyse von Grobverunreinigungen. Als Trägergase werden Helium und Stickstoff verwendet. Zur Gasdedektion kommen Helium-Ionisationsdedektoren, Wärmeleitfähigkeitsdedektoren und Ionisationskammern zum Einsatz. Zur Gaseinspeisung ist jeder Gaschromatograph mit einer Andockstelle für Gasprobenahmebehälter ausgestattet. Für die Gasanalyse zwecks Tritiumbilanzierung ist das Tritiummesstechnik-System über eine Rohrleitung mit dem Tritium-Transfersystem verbunden.

Weiterhin besteht das Tritiummesstechnik-System aus einem Vakuumsystem sowie einem Versorgungssystem für Träger- und Hilfsgase. Die Systeme sind in einen Handschuhkasten mit 3m<sup>3</sup> Rauminhalt eingebaut.

#### **4.1.5 Anlage für Experimente mit nicht radioaktiven Wasserstoffisotopen**

Für Experimente mit nicht radioaktiven Wasserstoffisotopen (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>) wurde eine Einrichtung ohne 2. Hülle und TRS bzw. UDH benutzt. Sie wurde jedoch aus Komponenten aufgebaut, die auch in den Primärsystemen der Tritium-Infrastruktur eingesetzt werden. Diese Anlage besteht aus Prozess- und Vakuumpumpen, drei Bilanzierbehältern mit Druckmessgeräten und einer Ankoppelvorrichtung für Metallgetter - Behälter inkl. Heizung. Das Fließschema dieser Anlage ist in Abbildung 26 dargestellt.

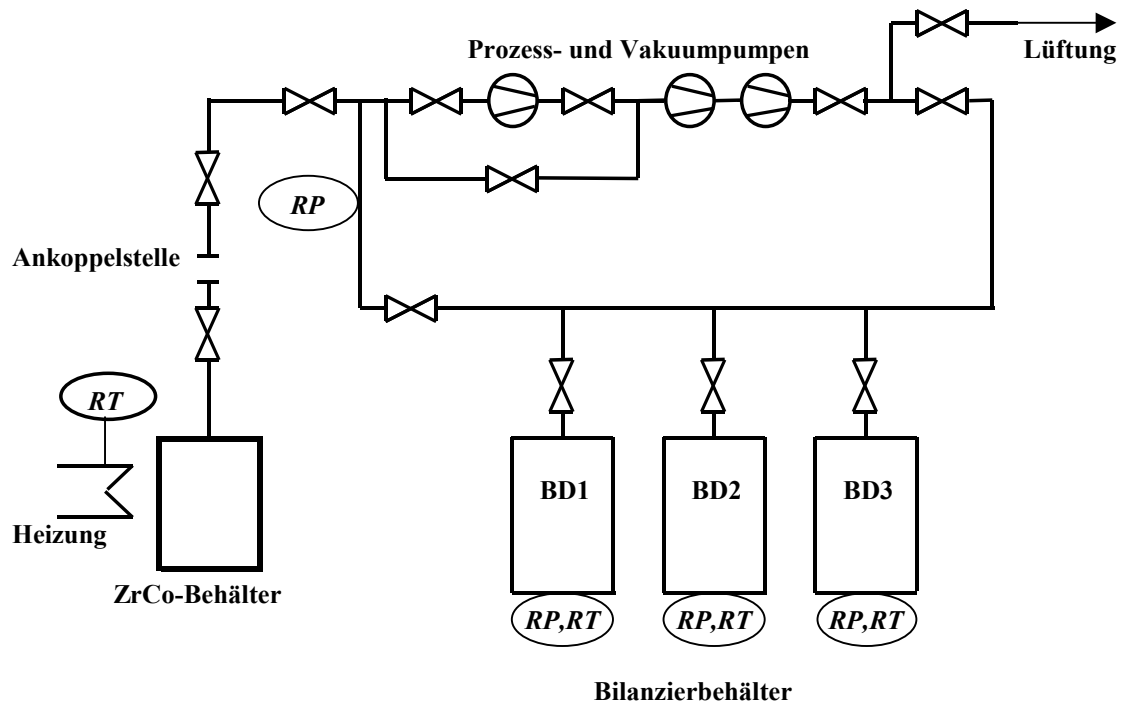


Abb. 26: Fließschema der Anlage für Experimente mit nichtradioaktiven Wasserstoffisotopen (RT= Temperaturmessung, RP=Druckmessung)

Wichtige technische Daten:

#### Bilanziervolumen

Behälter BD1:  $114,045 \text{ E-3 m}^3$

Behälter BD2:  $16,253 \text{ E-3 m}^3$

Behälter BD3:  $1,197 \text{ E-3 m}^3$

Druck- und Temperaturmessung erfolgen mit den gleichen Geräten wie im Tritium-Transfersystem (Kap. 4.1.3)

#### 4.1.6 Spezielle Messgeräte

##### 4.1.6.1 Partikelgrößenanalysator

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung in ZrCo-Pulvern wurde ein Messgerät der Firma Horiba verwendet. Es handelt sich hierbei um ein nach dem Laser-Streulicht-Verfahren arbeitendes Gerät vom Typ LA300. Das zu analysierende Pulver wird in einer geeigneten Flüssigkeit dispergiert und über eine Messzelle umgepumpt. In der Messzelle werden die Partikeln von einem Laserstrahl beleuchtet. Der Raumwinkel in dem das Licht von dem Partikel reflektiert wird, hängt von dessen Durchmesser ab. Mit Hilfe von Silicon-Photo-Dioden wird die Intensität des gestreuten Lichtes unter verschiedenen Winkeln gemessen. Die Messdaten werden mit einem PC und der geeigneten Software gespeichert und ausgewertet. Die Partikelgrößenverteilung kann als Verteilungssumme- oder Verteilungsdichtefunktion dargestellt werden:

##### Verteilungssummenfunktion

$$Q_r(x_i) = \frac{\text{Menge aller Partikel mit } x \leq x_i}{\text{Gesamtmenge aller Partikel}} \quad (18)$$

mit :

$x_i$  = Dispersitätsgröße

$r$  = Index für die Mengenart

$r = 0$  : Anzahl

$r = 1$  : Länge

$r = 2$  : Fläche

$r = 3$  : Volumen

##### Verteilungsdichtefunktion

$$q_r(\bar{x}) = \frac{\text{Mengenanteil Partikel im Intervall } [x_1, x_2]}{\text{Intervallbreite}(x_1 - x_2)} \quad (19)$$

Für eine stetig differenzierbare Funktion  $Q_r(x)$  gilt:

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad \text{bzw.} \quad \int_{x_1}^{x_2} q_r(x) dx = Q_r(x_2) - Q_r(x_1)$$

Der Meßbereich des Gerätes beträgt 0,1 bis 600  $\mu\text{m}$ .

#### **4.1.6.2 Präzisionsmanometer**

Für die exakte Druckmessung im Bereich von  $10^{-7}$  mbar bis 1000 mbar wurden drei Spezialmanometer eingesetzt:

##### Kapazitiver Membran-Absolutdruckaufnehmer

Hersteller : MKS Instruments, Inc

Typ : Baratron 390H/270B

Messbereich :  $10^{-2}$  bis 1000 mbar

Messunsicherheit : 0,05% vom Messwert

##### Kapazitiver Membran-Absolutdruckaufnehmer

Hersteller : MKS Instruments, Inc

Typ : Baratron 690H/270C

Messbereich :  $10^{-4}$  bis 10 mbar

Messunsicherheit : 0,12% vom Messwert

##### Gasreibungsmanometer

Hersteller : Leybold AG

Typ : Viscovac VM 212

Messbereich :  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  mbar

Messunsicherheit : 2,5% vom Messwert

Bei diesem Messgerät wird die Abbremsung der Umfangsgeschwindigkeit einer in einem Magnetfeld aufgehängten, rotierenden Kugel gemessen.



Prinzipiell gilt:

$$p = \frac{x_K \cdot \rho_K}{10 \cdot \sigma} \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{M}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{v_0}{v(t)}\right) \quad (20)$$

mit:

$p$  Gasdruck

$x_K$  Kugeldurchmesser

$\rho_K$  Massendichte der Kugel

$\sigma$  Reibungskoeffizient

$R$  Allgemeine Gaskonstante

$T$  Absolute Temperatur des Gases und der Kugel

$M$  Relative Molekülmasse des Gases

$t$  Messzeit

$v_0$  Drehzahl der Kugel zum Zeitpunkt = 0

$v(t)$  Drehzahl der Kugel zum Zeitpunkt  $t$

#### 4.1.6.3 Tritiumkalorimeter

Zur Bestimmung von der an Gettermetall gebundenen Tritiummenge wurde ein Kalorimeter der Firma A.S. Scientific Products, Typ IGC-V-0.5L verwendet. Gemessen wird hierbei die Wärme, die beim radioaktiven Zerfall von Tritium entsteht. Die Zerfallswärme von Tritium beträgt 1,95444 W/g  $T_2$ . Der Messbereich des verwendeten Kalorimeters beträgt  $10^{-6}$  W bis 10 Watt. Dies entspricht einer Tritiummenge von  $5,1163E-7$  mol  $T_2$  bis 5,1163 mol  $T_2$  bzw.  $10^9$  Bq bis  $10^{16}$  Bq. Das Gerät arbeitet isotherm. Die Temperatur in der Messkammer wird durch eine hochpräzise Regelung konstant gehalten ( $\pm 10^{-7}$  K). Die dazu notwendigerweise abzuführende Zerfallswärme wird über Peltierelemente abgepumpt. Deren Spannungssignal wird zur Ermittlung des Wärmestromes ausgewertet.

## 4.2 Versuchsdurchführung

### 4.2.1 Darstellung von ZrCo-Pulver

Das für die in dieser Arbeit verwendete ZrCo stammt von der Fa. SAES GETTERS s.p.A Milano. Dort werden nach Bestellung jeweils 50% Zr und Co unter Inertgasatmosphäre im Lichtbogen aufgeschmolzen und anschließend zur Legierung erstarren lassen. Die Lieferung erfolgt in Form massiver zylinderförmiger Gussteile mit einer Masse von ca. 1 kg.

Damit bei Raumtemperatur und bei Drücken unter  $10^5$  Pa die Metalllegierung mit dem Wasserstoff zum Gleichgewichtsumsatz reagieren kann, muss deren Oberfläche vergrößert werden. Ein übliches Verfahren dazu ist, das Gussteil unter einer Presse grob zu verkleinern und die derart erzeugten Metallteile (typischer Partikeldurchmesser 30 mm) in einem Autoklaven bei Raumtemperatur und einem Druck von  $4 \times 10^6$  Pa mit Wasserstoff reagieren zu lassen. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bildet sich ein  $\text{ZrCoH}_{2,6}$ -Pulver mit ausreichend großer Reaktionsoberfläche. Dieses Pulver wird unter Inertgasatmosphäre in einen geeigneten Getterbehälter gefüllt und kann nun unter üblichen Prozessbedingungen mit Wasserstoff be- und entladen werden.

Dieses Verfahren hat jedoch einige Nachteile. Zum einen sind Autoklaven teure Apparate. Laborautoklaven können nur geringe Metallmengen hydrieren. Größere Mengen müssen in mehreren Chargen hydriert werden, d.h. der Zeitaufwand ist beträchtlich und eine Vergleichbarkeit der einzelnen Chargen untereinander praktisch nicht möglich. Zum anderen ist die Handhabung und Lagerung von aktiviertem ZrCo-Pulver außerhalb des Getterbehälters aufwendig. Eine Alternative hierzu wäre das Metall mechanisch soweit zu zerkleinern, dass es mit relativ milden Bedingungen im Getterbehälter zur maximalen Hydrierfähigkeit konditioniert werden kann. Bei mechanischen Zerkleinerungsprozessen wird in der Regel Wärmeenergie im Metall disipiert. Dadurch kann die Aktivierungsenergie für die Oxidationsreaktion erreicht werden, d.h. die zerkleinerten ZrCo-Partikel verbrennen.

In einer Vorstudie wurden verschiedene Zerkleinerungstechniken untereinander verglichen und hinsichtlich des erreichbaren Zerkleinerungsgrades und des Energieeintrages beurteilt. Als Herstellungsmethode wurde schließlich die Erzeugung von Spänen mit Hilfe einer Drehmaschine gewählt. Verwendet wurde eine Drehmaschine der Firma Weiler, Typ Praktikant 160. Das zylinderförmige ZrCo - Gussteil wurde komplett eingespannt und mit einem Hartmetall-Drehmeißel längs abgedreht. Die Drehzahl betrug 160 1/min, die Spantiefe 2,5 mm und der Längsvorschub 0,1 mm/Umdrehung. Die Kühlung des Metalls erfolgte durch kontinuierliches Bespritzen mit vollentsalztem Wasser. Da das Material sehr spröde ist, sind

die Späne kurz. Die derart produzierten Späne wurden mit Azeton gereinigt und anschließend unter Vakuum getrocknet. Danach wurden die Späne zum Hydrieren in einen Getterbehälter aus Quarzglas gefüllt. Abbildung 27 zeigt einige der produzierten ZrCo-Späne.



Abb. 27: ZrCo-Drehspäne vor dem ersten Hydriervorgang

#### **4.2.1.1. Hydrierzyklen**

Der Quarzglasbehälter mit den ZrCo - Drehspänen wurde in die Anlage für Experimente mit nichtradioaktiven Wasserstoffisotopen (Abb.26) eingebaut. Mit Hilfe eines passend gefertigten Rohrheizers mit Temperaturregelung in den der Quarzglasbehälter eingetaucht werden konnte, ließ sich das ZrCo bis 550°C aufheizen (Abb. 28). Die Messung der Temperatur des ZrCo konnte mit einem vakuumdichten, in den Quarzglasbehälter eingeführten Thermoelement vorgenommen werden.

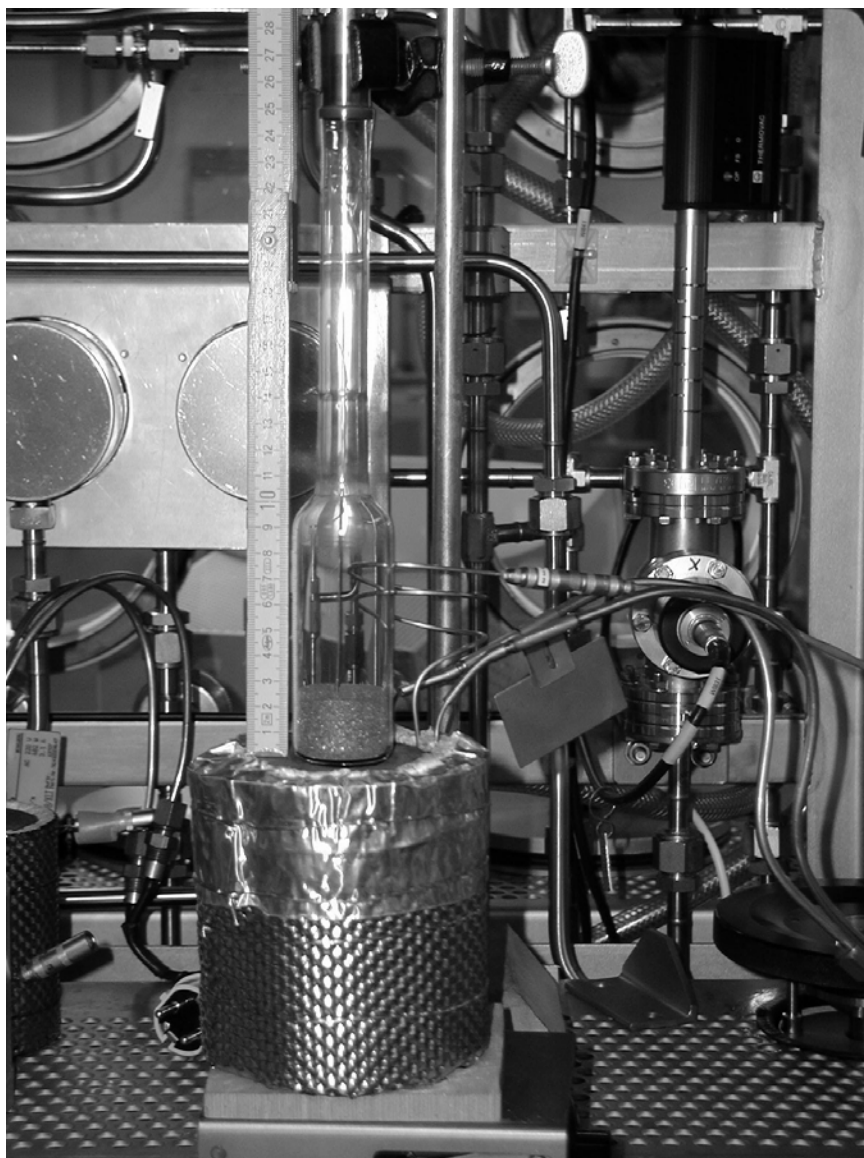


Abb. 28: Quarzglasbehälter und Rohrheizer in der Anlage für Experimente mit nichtradioaktiven Wasserstoffisotopen

In einem ersten Schritt wurden die Späne bei 500°C unter einem Vakuum von  $10^{-4}$  mbar 24 Stunden lang ausgeheizt. Danach folgte die erste Hydrierung. Dazu wurde einer der drei Bilanzierbehälter mit Wasserstoff befüllt und anschließend mit dem Getterbehälter verbunden. Während der Wasserstoffaufnahme des Metalls wurde der Druckverlauf im Bilanzierbehälter und der Temperaturverlauf im ZrCo gemessen. Nachdem im Bilanzierbehälter keine weitere Druckabnahme feststellbar war, erfolgte die Desorption durch Erhitzen des Gettermetalls auf 480°C und gleichzeitiges Abpumpen des freigesetzten Gases in den Bilanzierbehälter. Diese Sorptions-Desorptionszyklen wurden 50 mal wiederholt. Zwischen den Zyklen wurden in unregelmäßigen Abständen ZrCo-Proben aus dem Quarzglasbehälter entnommen, um die Partikelgröße zu bestimmen.

In Abbildung 29 ist beispielhaft für einen Sorptionsvorgang aus dem Bilanzierbehälter mit 114,045 l Volumen der zeitliche Verlauf des Gasdruckes im Bilanzierbehälter und die Temperatur des Gettermetalls dargestellt. Die bei diesem Versuch im Quarzglasbehälter eingesetzte ZrCo - Menge betrug 210g.

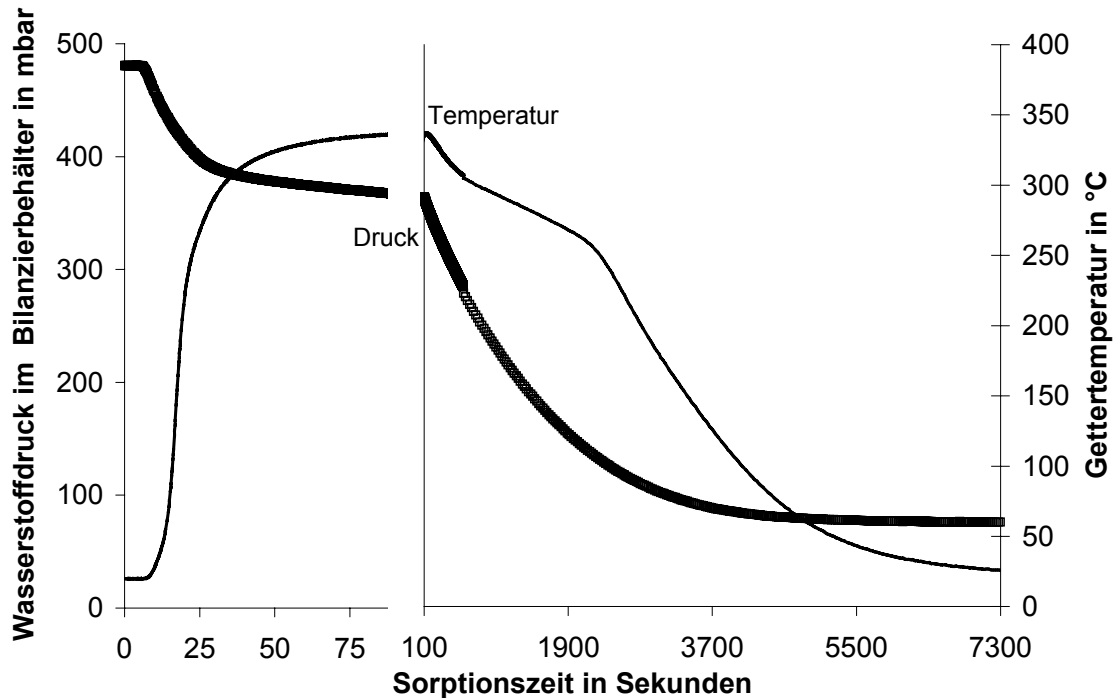
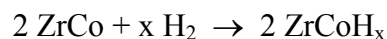


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf des Gasdruckes im Bilanzierbehälter und der Gettertemperatur bei der Sorption von Wasserstoff an ZrCo

Um den Anfangsverlauf besser erkennen zu können, wurde in Abb. 29 an der Zeitachse die Skalierung nach 100 Sekunden geändert.

In den ersten 30 Sekunden nimmt der Druck schnell ab. Danach wird die Gasaufnahme langsamer.

Aufgrund der exothermen Reaktionsenthalpie der Reaktion:



von 81,5 kJ/mol [Devillers89] steigt die Temperatur im Gettermaterial innerhalb von 100 Sekunden ab der ersten Gasaufnahme von Raumtemperatur auf 336°C an. Nach 40 Minuten beträgt die Temperatur im Metall immer noch 240°C. Nach 90 Minuten ist die Gasaufnahme beendet.

#### 4.2.1.2. Kinetik und Umsatz der Hydridbildung

Der Umsatz von ZrCo während der Reaktionszeit ist definiert als:

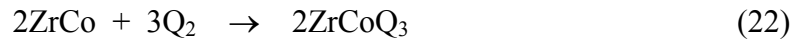
$$U_{ZrCo}(t) = \frac{n_{ZrCo}^0 - n_{ZrCo}(t)}{n_{ZrCo}^0} \quad (21)$$

mit:

$n_{ZrCo}^0$  Molzahl von ZrCo zum Zeitpunkt = 0

$n_{ZrCo}(t)$  Molzahl von ZrCo zum Zeitpunkt t

Aufgrund:



ist

$$n_{ZrCo}(t) = n_{ZrCo}^0 - \frac{2}{3}(n_{Q_2}^0 - n_{Q_2}(t)) \quad (23)$$

und Gl.21 lässt sich schreiben als:

$$U_{ZrCo}(t) = \frac{2}{3}(p_{Q_2}^0 - p_{Q_2}(t)) \cdot \frac{V_B}{22411} \cdot \frac{273.1}{T_{Q_2}} \cdot \frac{1}{n_{ZrCo}^0} \quad (24)$$

mit:

$p_{Q_2}^0$  Wasserstoffdruck im Bilanzierbehälter zum Zeitpunkt t=0 in mbar

$p_{Q_2}(t)$  Wasserstoffdruck im Bilanzierbehälter zum Zeitpunkt t in mbar

$V_B$  Volumen des Bilanzierbehälters in liter

$T_{Q_2}$  Wasserstofftemperatur im Bilanzierbehälter in Kelvin

Der zeitliche Umsatz lässt sich somit aus den gemessenen Werten des Gasdruckes berechnen. Für die ersten Hydrierzyklen ist in Abbildung 30 der zeitliche Verlauf des Umsatzes von ZrCo während der Wasserstoffabsorption dargestellt.

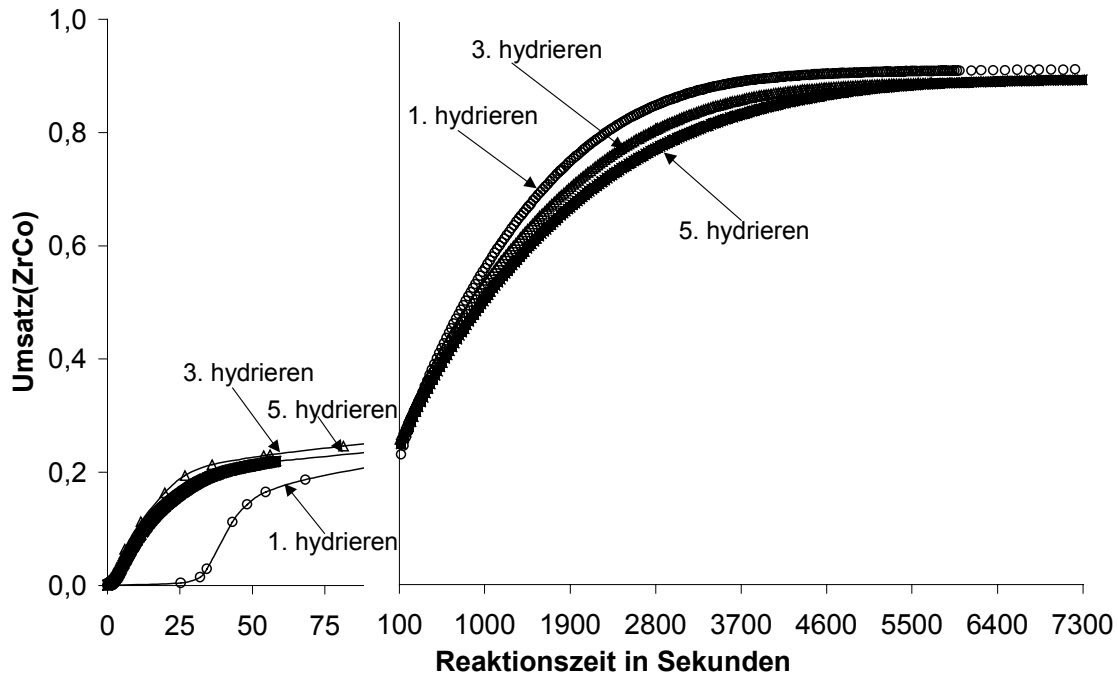


Abb. 30: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von ZrCo bei den ersten Hydrierzyklen

In Abb. 30 wurde an der Zeitachse die Skalierung nach 100 Sekunden geändert. Bei der ersten Hydrierung erfolgt die Gasaufnahme verzögert. Bei den folgenden Versuchen sind nach 40 Sekunden Reaktionszeit bereits 20% des eingesetzten ZrCo hydriert, und bis zur Einstellung des Gleichgewichts vergehen etwa 90 Minuten. Schon beim ersten Hydrierschritt wird jedoch ein Gleichgewichtsumsatz von ca. 0,9 erreicht. Das entspricht der Bildung von  $\text{ZrCoH}_{2,7}$ . Dieser Wert wurde bei keinem der nachfolgenden Hydrierschritten übertroffen. Er entspricht somit bei den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen ( $T = 300\text{K}$ ,  $P_{\text{H}} = 75\text{mbar}$ ) der maximalen Beladung.

Um die Reaktionsrate zu bestimmen, wurden mit einem schnellen Messwerterfassungssystem die Druckwerte alle 0,1 Sekunden registriert und daraus die umgesetzte Wasserstoffmenge berechnet. In Abb. 31 ist für einen Hydrierversuch die Reaktionsrate des Wasserstoffes über dem Umsatz von ZrCo aufgetragen.

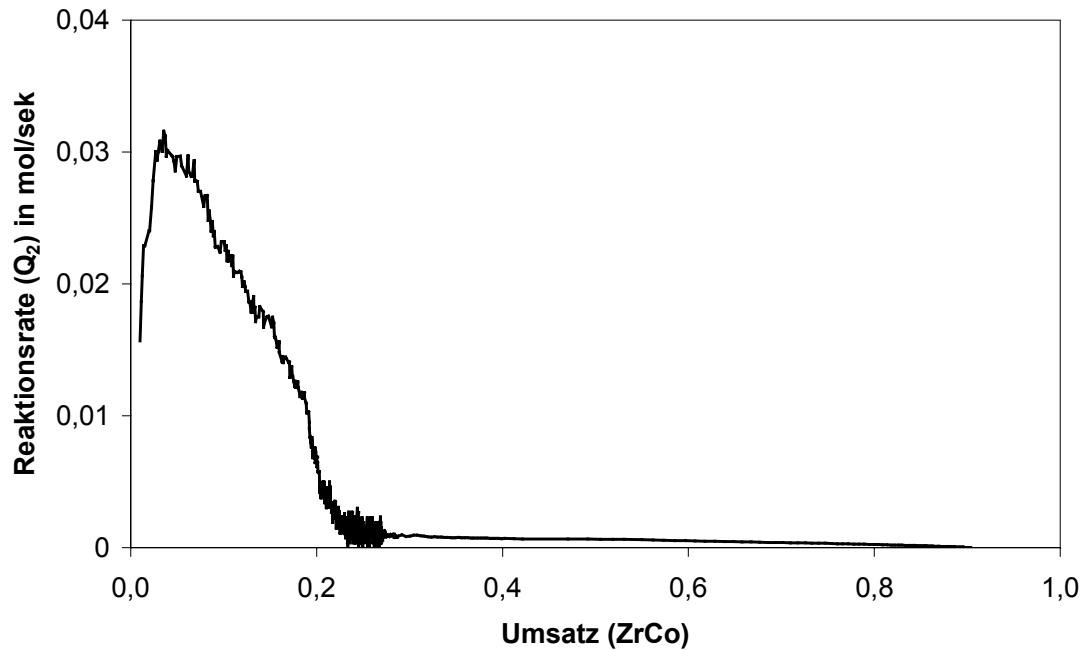


Abb. 31: Reaktionsrate eines Hydrierschrittes über dem Umsatz von ZrCo

Die Reaktionsrate ist zu Beginn der Wasserstoffaufnahme am größten und nimmt mit Fortschreiten der Reaktion stark ab. Bei einem Umsatz von 0,25 beträgt die Reaktionsrate nur noch ca. 3% der Anfangsgeschwindigkeit. Allmählich weiter abnehmend schreitet die Reaktion bis zum Gleichgewichtsumsatz von 0,9 langsam voran. Für diesen Sachverhalt gibt es mindestens zwei Gründe. Einerseits steigt die Temperatur des Metalls nach kurzer Zeit sehr stark an (Abb. 29). Aufgrund der schlechten Wärmeabfuhr aus dem Versuchsgefäß bleibt die Temperatur bis zum Umsatz von 0,8 über 240°C. Diese Temperaturerhöhung bremst die exotherme Hydrierreaktion. Andererseits ist am Anfang der Reaktion die Hydridbildung an der Phasengrenze zwischen Metall und Gas geschwindigkeitsbestimmend. Mit fortlaufendem Umsatz muss der Wasserstoff durch die bereits gebildete Hydridschicht ( $\beta$ -Phase) zur  $\alpha$ -Phase diffundieren. Dieser Prozess ist vergleichsweise langsamer.

#### 4.2.1.3. Partikelgröße und Schüttvolumen

Die Größe der gebildeten ZrCo-Partikeln ist für die Auslegung geeigneter Filter zur Rückhaltung des Metallstaubes in Tritiumspeicherbehältern von Bedeutung. Die ursprünglichen Metallspäne zerfallen mit zunehmender Anzahl von Hydrierschritten zu



immer feinerem Pulver. Zur Veranschaulichung sind in den Abbildungen 32 und 33 Metallproben nach 3 und 50 Hydrierschritten abgebildet. Das Ausgangsmaterial wurde bereits in Abbildung 27 gezeigt.

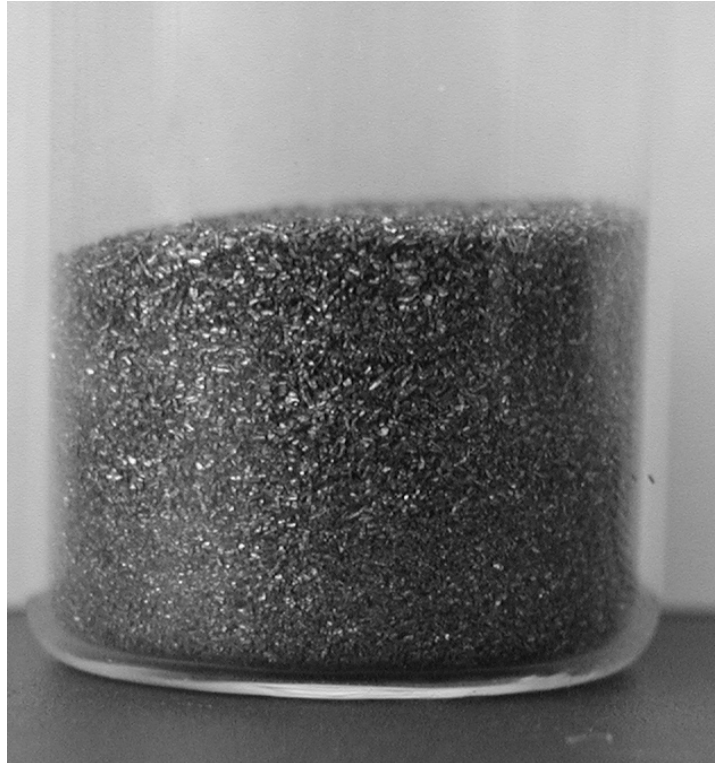


Abb. 32: ZrCo-Probe nach 3 Hydrierschritten (Behälter Ø 25 mm)

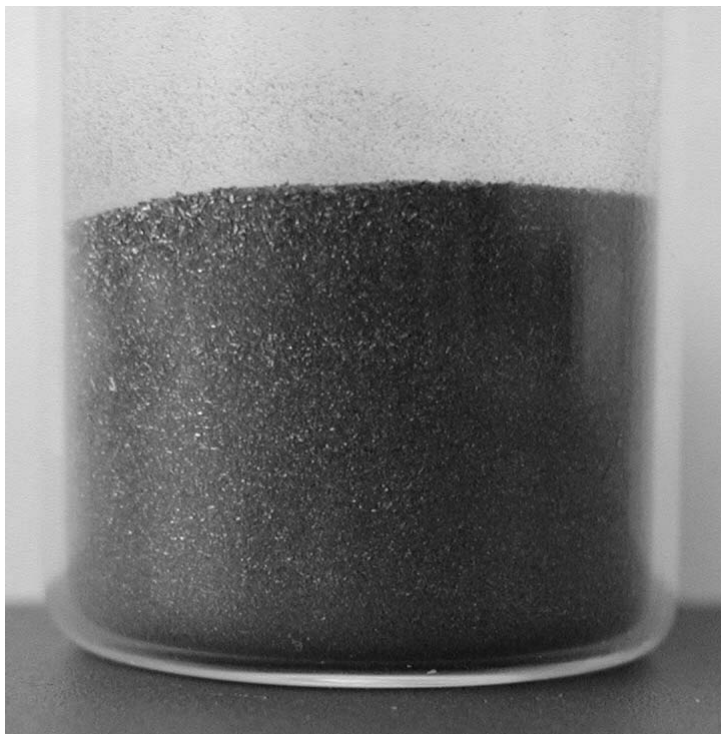


Abb. 33: ZrCo-Probe nach 50 Hydrierschritten (Behälter Ø 25 mm)

Da für die Beurteilung der Verschleppung von Metallpulver insbesondere der Feinstaubanteil wichtig ist, wurden die Metallproben mit Hilfe eines Partikelgrößenanalysators gemessen. Das verwendete Messgerät ist in Kap. 4.1.6.1 beschrieben.

Zur Vorbereitung der Messung wurde der Grobkornanteil durch Sieben mit einem Sieb (Maschenweite 0,5 mm) abgeschieden. Die Messergebnisse des Feingutanteils (Partikelgröße < 500 µm) werden in Abbildung 34 gezeigt. Dargestellt ist die massenbezogene Verteilungssummenfunktion  $Q_3$  (Gl.18) über der Partikelgröße.

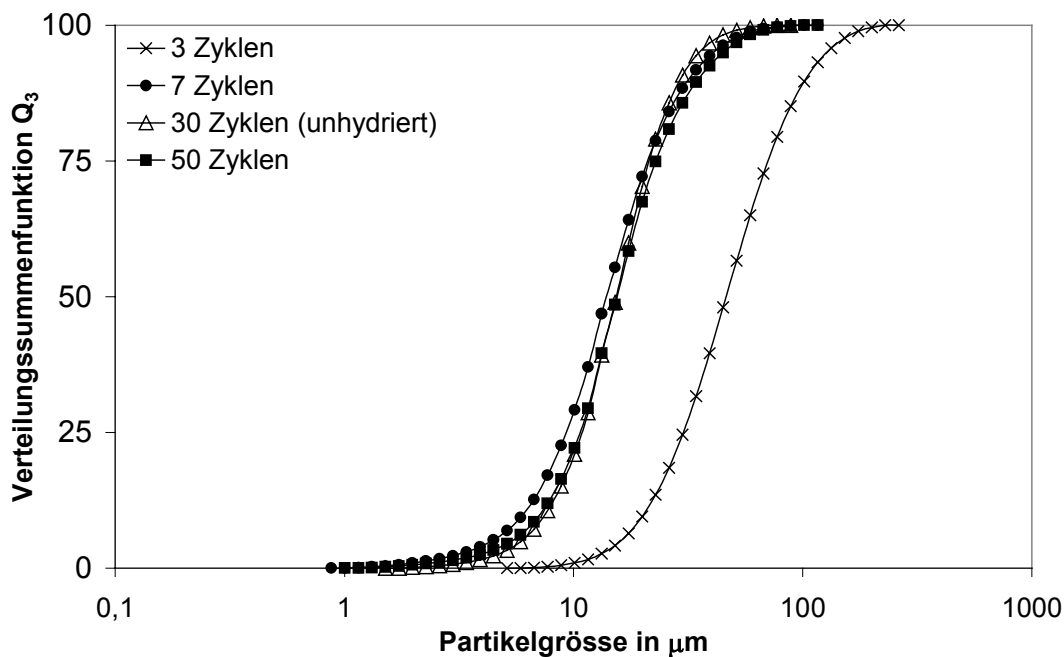


Abb. 34: Massenbezogene Verteilungssummenfunktion von ZrCo-Proben nach verschiedener Anzahl von Hydrierzyklen

Bereits nach 7 Hydrierzyklen ist das Metallpulver so feinkörnig wie nach 50 Zyklen. Eine weitere Abnahme der Partikelgröße durch zusätzliche Hydrierzyklen ist nicht festzustellen. Bereits nach 7 Hydrierzyklen besteht 50% der Pulvermasse aus Partikeln mit einem charakteristischen Durchmesser von kleiner als 16 µm. Die kleinsten Partikeln haben eine Größe von ungefähr 0,9 µm. In Abbildung 35 ist die Aufnahme der Vergrößerung einer Pulverprobe nach 50 Zyklen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) gezeigt.

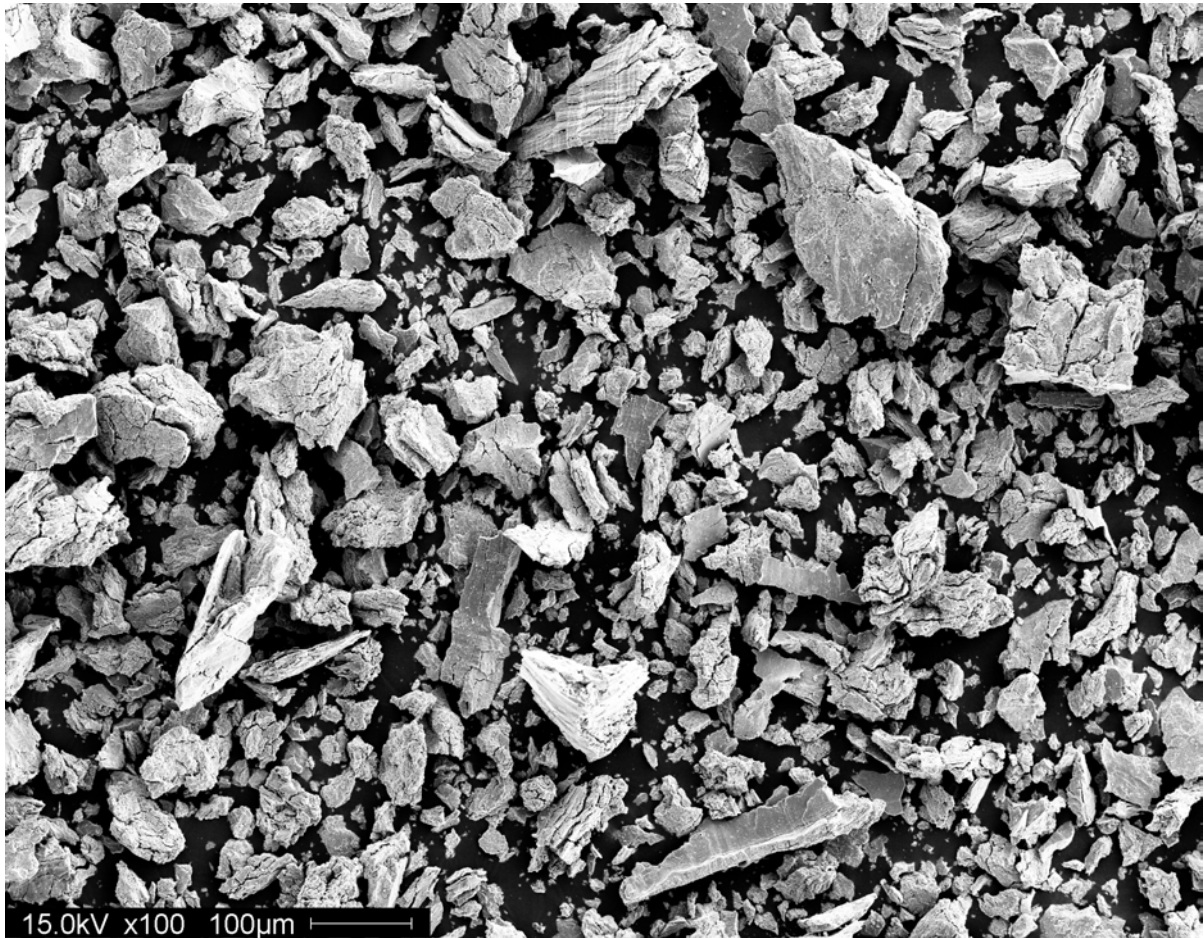


Abb. 35: REM - Aufnahme einer Pulverprobe nach 50 Hydrierzyklen

Man erkennt die unregelmäßige Form der Partikeln. Sie weichen stark von der idealisierten Kugelform ab. Der von dem Korngrößenanalysator gemessene Durchmesser hängt deshalb davon ab, von welcher Richtung ein Partikel vom Laserstrahl getroffen wurde. Es ist jedoch ersichtlich, dass der größte Anteil der Teilchen einen Durchmesser von weit unter  $100\text{ }\mu\text{m}$  hat.

Massives  $\text{ZrCo}$  hat eine Dichte von  $7,7\text{ g/cm}^3$  [Penzhorn93]. Eine Schüttung aus  $\text{ZrCoQ}_x$  hat eine niedrigere Dichte, da sich das Schüttungsvolumen aus dem Feststoffvolumen und dem Hohlraumvolumen zwischen den Partikeln zusammensetzt. Für die Auslegung von Getterbehältern ist es jedoch wichtig das tatsächliche Schüttungsvolumen des Hydrids zu kennen. Zur Bestimmung der Schüttdichte wurde hydriertes  $\text{ZrCo}$ -Pulver in ein bekanntes Volumen geschüttet. Anschließend wurde die Probe gewogen. Aus 37 Messungen ergab sich ein Mittelwert für die Schüttdichte von  $2,609\text{ g/cm}^3$ . Das Volumen einer  $\text{ZrCoQ}_x$ -Schüttung ist somit ca. 3 mal größer als das Volumen von massivem  $\text{ZrCo}$  bei gleicher  $\text{ZrCo}$ -Masse. Frühere Messungen mit Uran [Hutter87] ergeben für eine  $\text{UH}_3$ -Schüttung ein 30 mal größeres Volumen als das von massiven Uran gleicher Metallmasse. Bei diesen früheren Messungen

wurde zudem beobachtet, dass Uran ab 500°C einen Sinterkuchen bildet. Bei in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen mit ZrCo konnte bis 700°C keine Sinterung festgestellt werden.

#### **4.2.2 Isothermen bei Raumtemperatur**

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 aufgeführt, sind die Konzentration – Druck - Isothermen eines Metallhydrid / Wasserstoff - Systems für dessen Beurteilung bezüglich seiner Eignung als Wasserstoffspeicher von Wichtigkeit. Insbesondere das Konzentration – Druck – Verhältnis bei Raumtemperatur gibt Auskunft über die Speicherfähigkeit des Metalls und über den minimalen Speicherdruck des Hydrids. Die bisher in der Literatur veröffentlichten  $p$ - $c$ - $T$  Diagramme des Systems ZrCo/Q<sub>2</sub> beginnen jedoch erst bei einer Temperatur von über 100°C [Nagasaki85], [Devillers93]. Aus diesem Grunde wurden mit dem hergestellten ZrCo-Pulver Konzentration–Druck–Isothermen mit den drei Wasserstoffisotopen bei Raumtemperatur gemessen. Die Versuche mit inaktivem Wasserstoff wurden in der Anlage für Experimente mit nichtradioaktiven Wasserstoffisotopen (Kap. 4.1.5) und die mit Tritium im Tritium-Transfersystem (Kap. 4.1.3) durchgeführt. Dazu wurden deren Ankoppelstellen für Tritiumbehälter mit der notwendigen Messtechnik ausgestattet.

##### **4.2.2.1 Der Getterbehälter**

Die Messung von niedrigen Gleichgewichtsdrücken mit den drei Wasserstoffisotopen erfordert außer einer entsprechenden Messtechnik auch einen geeigneten Getterbehälter. Die Dichtheit des Gefäßes muss hoch sein, um Druckerhöhungen durch Gaseintritt von Außen auszuschließen. Die Temperatur der Metallschüttung nach der Gasaufnahme muß gemessen werden können. Aus Sicherheitsgründen soll zudem die ZrCo - Menge so gering sein, dass bei voller Beladung das Tritium-Inventar unter 0,5 mol bleibt. Aus diesem Grund wurde zur Aufnahme des ZrCo ein Edelstahlbehälter konstruiert und gebaut, der auch für Experimente mit Tritium qualifiziert wurde. In Abbildung 36 ist der verwendete ZrCo-Behälter schematisch dargestellt.

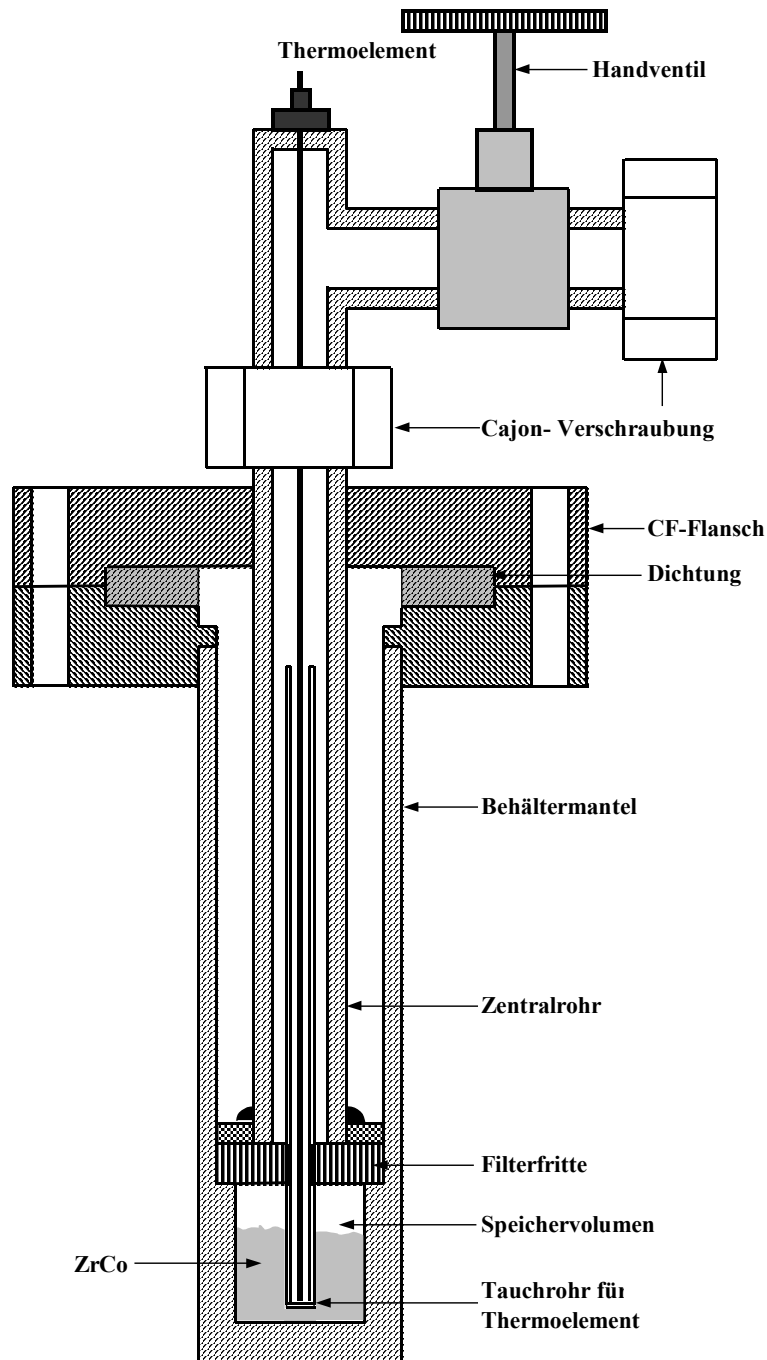


Abb. 36: Behälter zur Aufnahme von ZrCo für die Messung von Druck-Konzentration-Isothermen mit H, D und T

Der Behälter besteht im wesentlichen aus einem Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 160 mm. Es bildet den Behältermantel. Das untere Rohrende ist mit einem Deckel vakuumdicht verschweißt. An das oberer Rohrende ist ein Flansch vom Typ Conflat (CF-Flansch) geschweißt. Als oberer Deckel dient ein aufgebohrter CF-Blindflansch. In dessen Bohrung ist vakuumdicht das Zentralrohr eingeschweißt. Durch das Verschrauben der beiden Flanschteile nach Befüllung des Speichervolumens mit ZrCo -

Pulver wird der untere Flansch des Zentralrohres abdichtend auf eine Filterfritte gedrückt. Das Gas gelangt somit nur über das Zentralrohr und die Filterfritte in das Speichervolumen. Die Filterfritte besteht aus einer Sintermetallscheibe mit einer Porosität von 20  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von 3 mm. Sie dient zur Rückhaltung des ZrCo-Staubes im Speichervolumen. Das obere Ende des Zentralrohres ist mit einer Verschraubung vom Typ Cajon versehen. Mit dieser Verschraubung ist das Oberteil des Behälters vakuumdicht mit dem Zentralrohr verbunden. Das Oberteil besteht aus einem Faltenbalgventil der Firma Nupro und einer vakuumdichten Durchführung für ein Thermoelement. Das Thermoelement ragt über ein Tauchrohr abgedichtet in das Speichervolumen. Es dient zur Messung der Temperatur des ZrCo - Pulvers. Alle verwendeten Bauteile entsprechen den Standards der Ultrahochvakuum-Technologie und sind somit Tritiumkompatibel. Nach der Fertigung des Behälters wurde dieser gemäß den Richtlinien des Tritiumlabors Karlsruhe für tritiumführende Komponenten geprüft und seine Eignung bestätigt. Das Speichervolumen hat einen Inhalt von 6,28  $\text{cm}^3$ . Vor Beginn der Messungen wurde es mit 10,61g des produzierten ZrCo-Pulvers befüllt. Die Messungen wurden im Sorptionsmodus durchgeführt. Dabei wird das ZrCo schrittweise mit genau bekannten Gasmengen beladen. Die stöchiometrische Konzentration berechnet sich jeweils aus der aufsummierten Gasbeladung und der bekannten ZrCo-Menge. Nach Erreichen des Gleichgewichtes (Druck und Temperatur konstant) wird der Gasdruck und die Temperatur registriert. Die jeweils aufgenommene Gasmenge wird aus dem Anlagenvolumen, dem Gasdruck vor und nach der Sorption und der Temperatur bestimmt. Dazu war es notwendig die Volumina der jeweiligen Anlagenabschnitte zuvor sektionsweise exakt zu bestimmen. Dies erfolgte durch Vergleich von Druck und Temperatur in einem Gas vor und nach schrittweisem Expandieren aus einem kalibrierten Behältervolumen in die jeweiligen Anlagenteile.

Bei Raumtemperatur sind für das System  $\text{ZrCoQ}_x/\text{Q}_2$  je nach Beladung Gleichgewichtsdrücke im Bereich  $10^{-6}$  mbar bis 1000 mbar zu erwarten. Deshalb wurden für die Messungen spezielle Druckaufnehmer für die exakte Messung niedriger Drücke (Kap. 4.1.6.2) verwendet. In Abbildung 37 ist der prinzipielle Versuchsaufbau aus ZrCo-Behälter mit Messtechnik und verfahrenstechnischer Anlage skizziert.

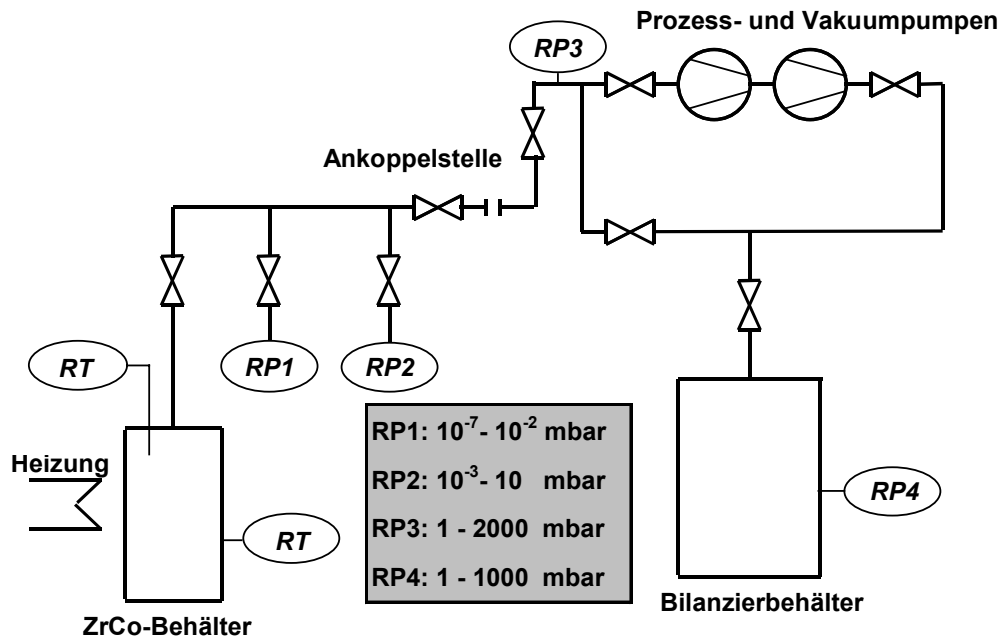


Abb. 37: Versuchsaufbau zur Messung von Druck-Konzentration-Isothermen im System ZrCo/Q<sub>2</sub> (Q=H,D,T), (RT= Temperaturmessung, RP=Druckmessung)

#### 4.2.2.2 Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes

Vor Beginn der Messungen wurde der ZrCo-Behälter auf 485°C aufgeheizt und 24 Stunden lang bei einem Druck von unter  $10^{-5}$  mbar evakuiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur betrug der Gasdruck über der Metallschüttung weniger als  $10^{-6}$  mbar. Dann wurde das ZrCo wie zuvor beschrieben stufenweise mit Q<sub>2</sub> beladen. Der Gleichgewichtsdruck bei der jeweiligen Beladung war erreicht, sobald innerhalb 1 Stunde bei konstanter Temperatur keine weitere Druckabnahme feststellbar war. Insbesondere bei sehr niedrigen Beladungen erforderte dies Messzeiten von bis zu 16 Stunden. In Abbildung 38 sind die mit D<sub>2</sub> bei 298 K gemessenen Gleichgewichtsdrücke über der zugehörigen Beladung des ZrCo aufgetragen.

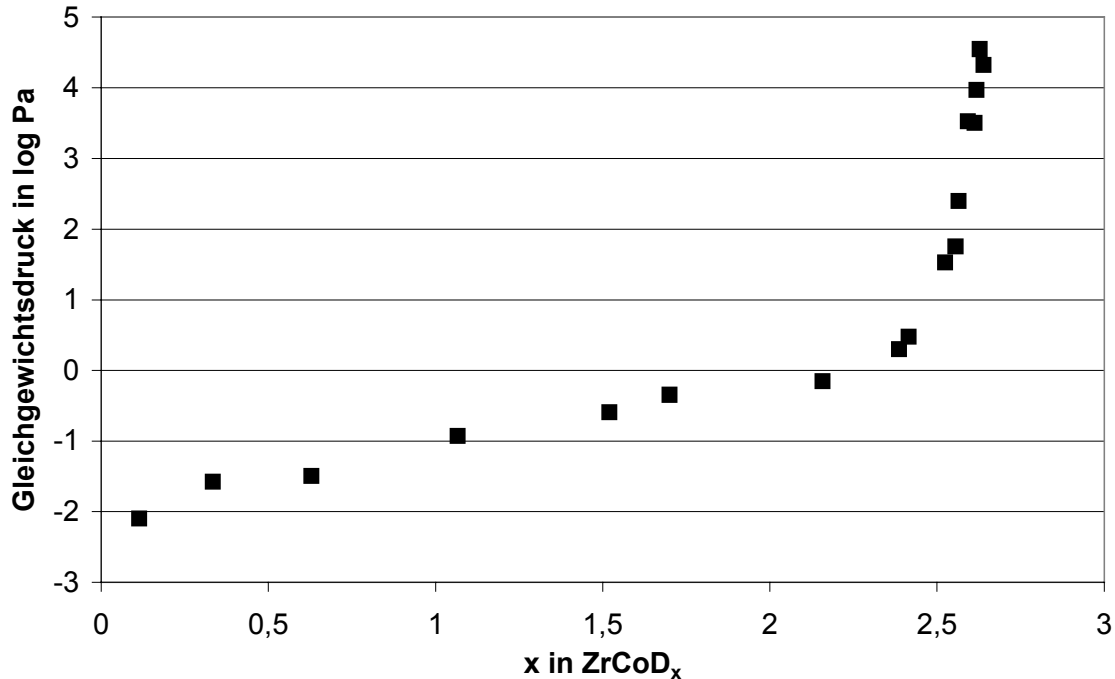


Abb. 38: Gleichgewichtsisotherme des Systems ZrCo/D<sub>2</sub> bei 298 K

Der Konzentrations-Druck-Verlauf des Systems ZrCoQ<sub>x</sub>/Q<sub>2</sub> bei Lagertemperatur (298 K) zeigt kein konstantes Druckniveau im Hydridbildungsbereich. Bei sehr niedriger Beladung ( $x=0,1$ ) beträgt der Gleichgewichtsdruck  $8\text{E-}3$  Pa ( $8\text{E-}5$  mbar). Mit zunehmender Gasaufnahme steigt er flach an. Bei  $x=2,2$  beträgt er 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar). Der Bereich, in dem vorwiegend aus ZrCo durch Wasserstoffaufnahme ZrCoQ<sub>x</sub> gebildet wird, endet im oberen Konzentrationsbereich bei ca.  $x=2,5$  und einem Druck von 10 Pa (0,1 mbar). Bei weiterer Wasserstoffzugabe steigt der Gasdruck bei nur geringer Konzentrationszunahme steil an. Das Gas wird vorwiegend im Hydrid gelöst. Bei  $x=2,6$  beträgt er bereits  $10^4$  Pa (100mbar).

#### 4.2.2.3 Bestimmung der Isotopenabhängigkeit

Um einen evtl. Einfluss der Isotopenart auf die Lage oder den Verlauf der Druck - Konzentration- Isotherme zu bestimmen, wurden die Messungen mit H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub> wiederholt.

Ein Problem bei der Messung mit Tritium ist die Freisetzung von Zerfallshelium in die Gasphase. Bei der eingesetzten ZrCo-Menge von  $7,066\text{E-}2$  mol zerfallen bei einer Beladung



von  $x=1$  pro Tag  $5,437\text{E-}4$  mol  $\text{T}_2$  zu  $1,087\text{E-}5$  mol  $^3\text{He}$ . Dies entspricht bei  $398\text{K}$  einer  $^3\text{He}$  - Produktionsrate von  $0,266$  mbarl/Tag bzw.  $1,108\text{E-}2$  mbarl/Stunde. Von dem beim radioaktiven Zerfall von an  $\text{ZrCo}$  gebundenen Tritium entstehenden  $^3\text{He}$  werden nur 3% in die Gasphase freigesetzt [Hayashi92], der Rest bleibt im Metall gelöst. Das freie Volumen von Getterbehälter, Rohrleitung und Druckaufnehmern beträgt ca.  $250\text{ cm}^3$ . Daraus berechnet sich ein Druckanstieg durch radioaktiven Zerfall von  $1,33\text{E-}3$  mbar/Stunde ( $0,133\text{ Pa/Stunde}$ ). Aus diesem Grunde wurde bei den Versuchen mit Tritium im Beladungsbereich von  $x=0$  bis  $x=2$  eine andere Vorgehensweise gewählt. Nach der Beladung des Getters mit der gewünschten Tritiummenge wurde nach Erreichen des Druckminimums der Behälter evakuiert. Die dadurch entfernte Gasmenge ist vernachlässigbar. Dann wurde nach spätestens einer Stunde der Gleichgewichtsdruck protokolliert.

In Abbildung 39 sind die bei  $298\text{K}$  mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  und  $\text{T}_2$  gemessenen Konzentration / Druck - Zusammenhänge dargestellt.

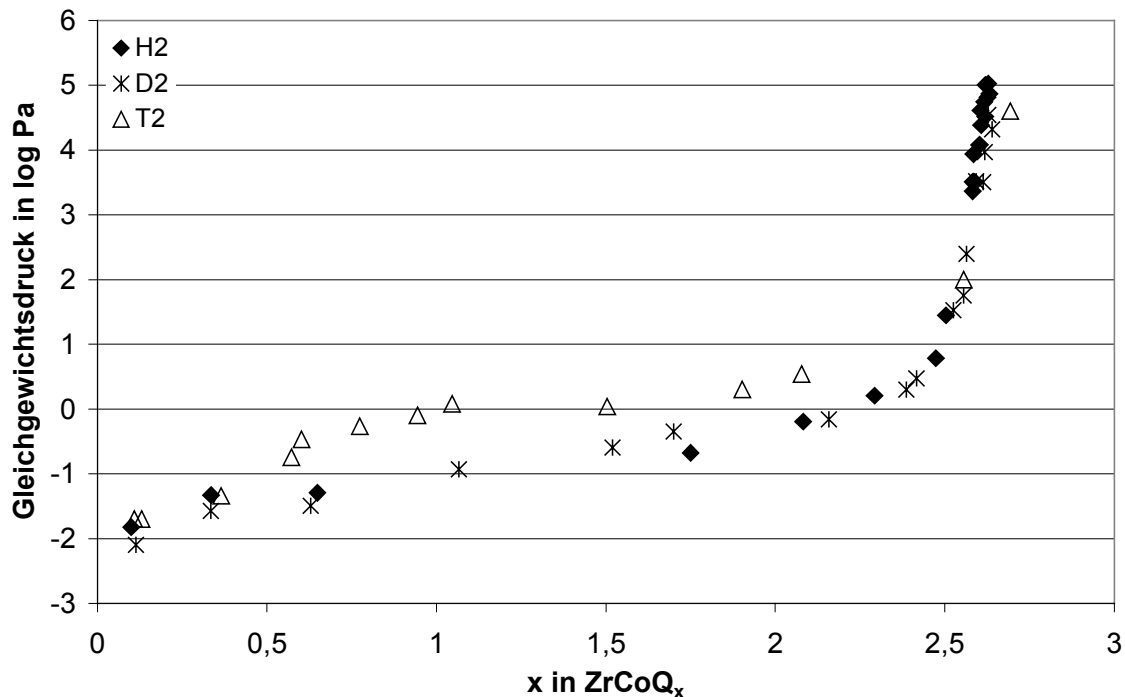


Abb. 39: Gleichgewichtsisothermen der Systeme  $\text{ZrCo}/\text{Q}_2$  bei  $298\text{ K}$  ( $\text{Q} = \text{H}; \text{D}; \text{T}$ )

Die mit  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  gemessenen Druck-Konzentration-Isothermen unterscheiden sich nicht. Die mit  $\text{T}_2$  gemessenen Gleichgewichtsdrücke liegen im Bereich zwischen  $x=0,5$  und  $x=2,1$  bei gleicher Beladung und Temperatur höher als die mit  $\text{D}_2$  und  $\text{H}_2$  gemessenen Werte.

### 4.2.3 Disproportionierung

Wie bereits in Kapitel 3.3.3 ausgeführt wurde, disproportioniert ZrCo unter dem Einfluss hoher Temperatur und einem Wasserstoffdruck höher oder gleich dem der Beladung und dieser Temperatur entsprechenden Gleichgewichtsdruck des Systems  $\text{ZrCoQ}_x/\text{Q}_2$  in die beiden Phasen  $\text{ZrCo}_2\text{Q}_y$  und  $\text{ZrQ}_2$ . Da der gemessene y-Wert kleiner als 0,2 ist, speichert  $\text{ZrCo}_2$  nahezu keinen Wasserstoff.  $\text{ZrQ}_2$  ist auch bei hohen Temperaturen sehr stabil und somit ebenfalls für die reversible Wasserstoffspeicherung ungeeignet. Der Grad der Disproportionierung hängt von der Temperatur, dem Wasserstoffdruck und der Versuchsdauer ab. Die bisherigen Ergebnisse wissenschaftlicher Untersuchungen über die Disproportionierung von  $\text{ZrCo}/\text{Q}_2$  sind nicht eindeutig. Für die technische Anwendung von ZrCo als Speichermaterial ist es jedoch notwendig zu wissen, unter welchen Prozessbedingungen eine solche Phasentrennung vermieden werden kann ohne die praktische Nutzung des Speichers zu beeinträchtigen. Sollte dennoch eine Disproportionierung eintreten, muss das Speichermaterial mit verfahrenstechnisch vertretbarem Aufwand vollständig regeneriert werden können.

#### 4.2.3.1. Bestimmung der Grenztemperatur

Die Versuche zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Disproportionierung wurden in der Anlage für Experimente mit nichtradioaktiven Wasserstoffisotopen (Kap.4.1.5) mit  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  durchgeführt. Für das Getter wurden sowohl ein Quarzglasbehälter als auch ein Edelstahlbehälter (Kap.4.2.2.1) eingesetzt. Die Experimente wurden im Desorptionsmodus durchgeführt (siehe Abbildungen 40 und 41). Zunächst wurde das ZrCo bei Raumtemperatur mit  $\text{Q}_2$  beladen:



Der Gleichgewichtsumsatz von ZrCo war 0,88. Danach wurde das Metallhydrid isochor auf die gewählte Versuchstemperatur aufgeheizt. Während des Aufheizens wird der gebundene Wasserstoff wieder desorbiert:



Der sich dabei einstellende Umsatz von  $\text{ZrCoQ}_3$  hängt von der gewählten Endtemperatur ab.

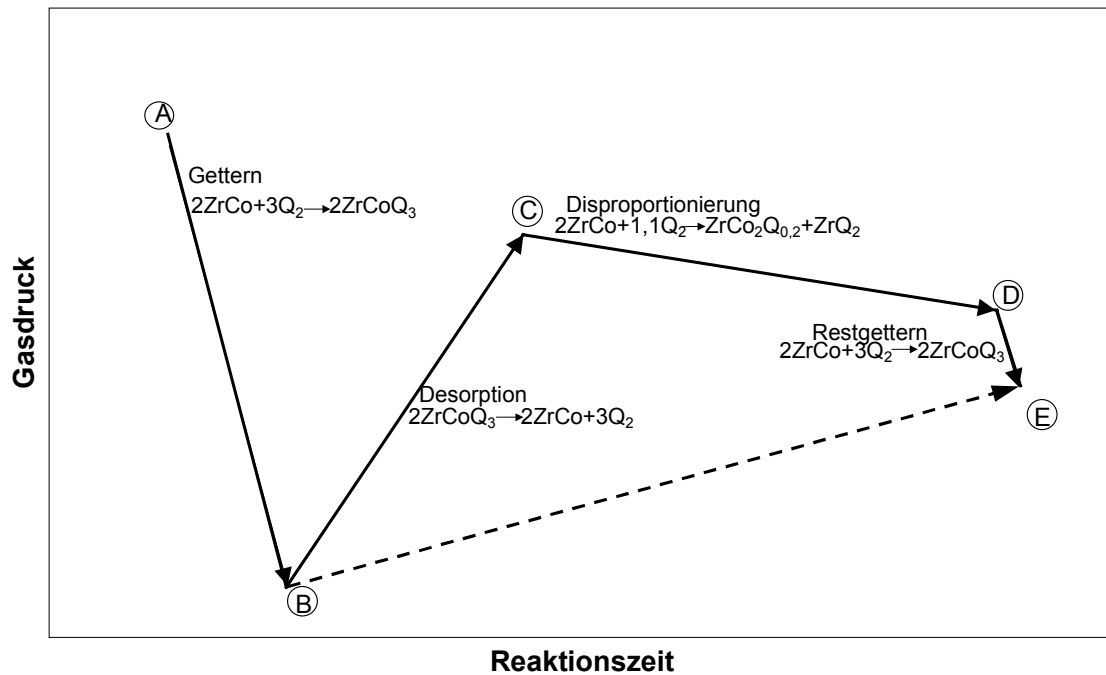


Abb. 40: Schematische Darstellung des Gasdruckes bei einem Disproportionierungsversuch bei zu Beginn der Disproportionierung überwiegendem  $\text{ZrCo}$ -Anteil

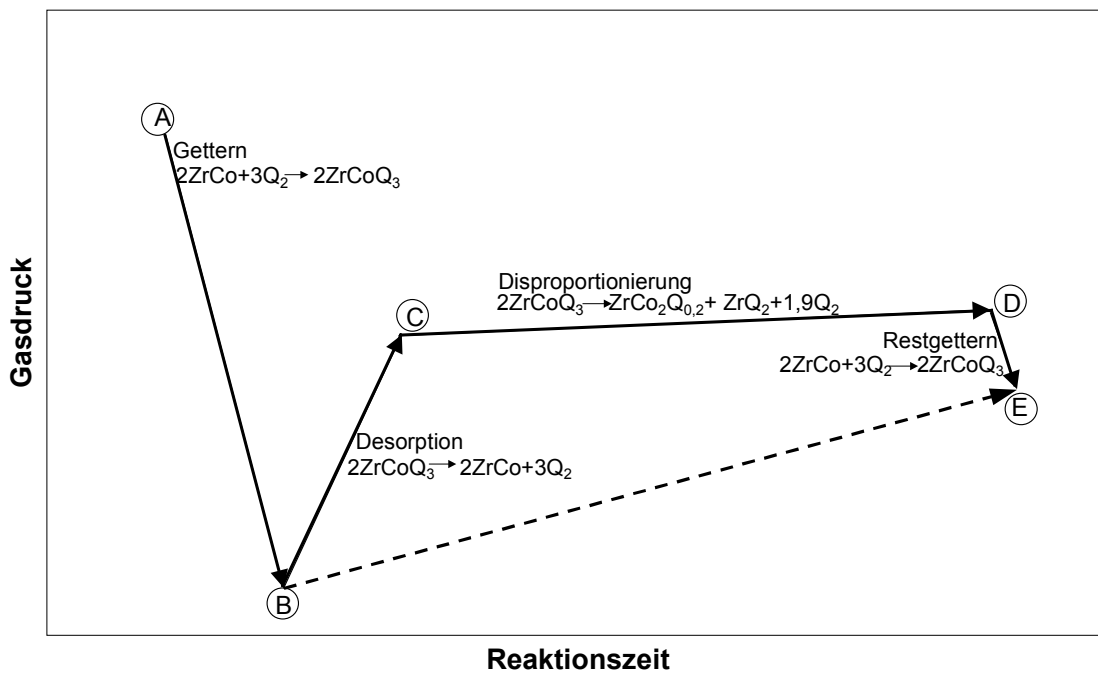
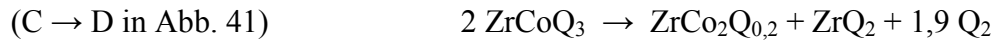
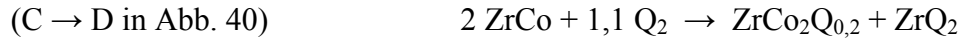


Abb. 41: Schematische Darstellung des Gasdruckes bei einem Disproportionierungsversuch bei zu Beginn der Disproportionierung überwiegendem  $\text{ZrCoQ}_3$ -Anteil

Nach Einstellung des der Konzentration und Temperatur entsprechenden Gleichgewichtsdruckes wurde das System bei konstanter Temperatur eine gewisse Zeit verweilen lassen. Das Auftreten einer Phasentrennung ist durch eine Druckänderung gekennzeichnet. Gemäß den Reaktionsgleichungen:



bildet sich aus ZrCo eine bei allen gewählten Versuchstemperaturen thermisch stabile ZrQ<sub>2</sub>-Phase. Je nachdem wieviel Metallhydrid während der Aufheizphase (B → C) zerfallen ist, wird der Druck während der Disproportionierungsphase entweder steigen oder fallen. Überwiegt zu Beginn der Disproportionierung der Anteil an ZrCo (Abb. 40), nimmt der Druck im geschlossenen System ab. Ist der ZrCoQ<sub>3</sub> – Anteil höher (Abb. 41), steigt der Druck. Nach dem Ende der Verweilzeit wurde das Gettermetall wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (D → E). Dabei nimmt die noch vorhandene Restphase von ZrCo, entsprechend ihrer Menge, Wasserstoffgas auf (Restgettern) und der Druck nimmt ab. Vergleicht man die Q<sub>2</sub>-Drücke bei Raumtemperatur im System vor der Desorption (B) und nach dem Restgettern (E), wird bei Auftreten einer Disproportionierung der Druck nach dem Restgettern niedriger sein. Aufgrund der Netto-Reaktion:



hat sich je nach Disproportioniergrad eine gewisse Menge ZrCoQ<sub>3</sub> umgesetzt. Der Grad der Disproportionierung (Umsatz ZrCoQ<sub>3</sub>) lässt sich aus dem am Ende der Reaktion bei Raumtemperatur vorliegenden Verhältnis der Menge von freiem Wasserstoff zu der Anfangsmenge Metallhydrid berechnen:

$$U_{\text{ZrCoQ}_3}(t) = \frac{n_{\text{ZrCoQ}_3}^0 - n_{\text{ZrCoQ}_3}^E(t)}{n_{\text{ZrCoQ}_3}^0} \quad (26)$$

mit:

$n_{\text{ZrCoQ}_3}^0$  Molzahl von ZrCoQ<sub>3</sub> zum Zeitpunkt t=0 vor dem Aufheizen (B)

$n_{\text{ZrCoQ}_3}^E(t)$  Molzahl von ZrCoQ<sub>3</sub> zum Zeitpunkt t nach dem Abkühlen (E)

Aufgrund Gl. 25 ist

$$n_{\text{ZrCoQ}_2}^E(t) = n_{\text{ZrCoQ}_3}^0 - \frac{2}{1,9} n_{\text{Q}_2}^E(t) \quad (27)$$

mit:

$n_{\text{Q}_2}^E(t)$  Molzahl von durch Disproportionierung aus  $\text{ZrCoQ}_3$  freiwerdendem  $\text{Q}_2$   
zum Zeitpunkt t nach dem Abkühlen (E)

und Gl.26 lässt sich somit schreiben als:

$$U_{\text{ZrCoQ}_3}(t) = \frac{2 \cdot n_{\text{Q}_2}^E(t)}{1,9 \cdot n_{\text{ZrCoQ}_3}^0} \quad (28)$$

Die vor dem Aufheizen vorliegende  $\text{ZrCoQ}_3$ -Menge lässt sich aus der  $\text{Q}_2$ -Abnahme beim Gettern ( $A \rightarrow B$ ) berechnen:

$$n_{\text{ZrCoQ}_3}^0 = \frac{2}{3} (n_{\text{Q}_2}^A - n_{\text{Q}_2}^B) \quad (29)$$

In Abbildung 42 sind die aus den am Versuchsende bei Raumtemperatur gemessenen freien Wasserstoffmengen berechneten Disproportioniergrade in Abhängigkeit von Temperatur und Beanspruchungszeit dargestellt.

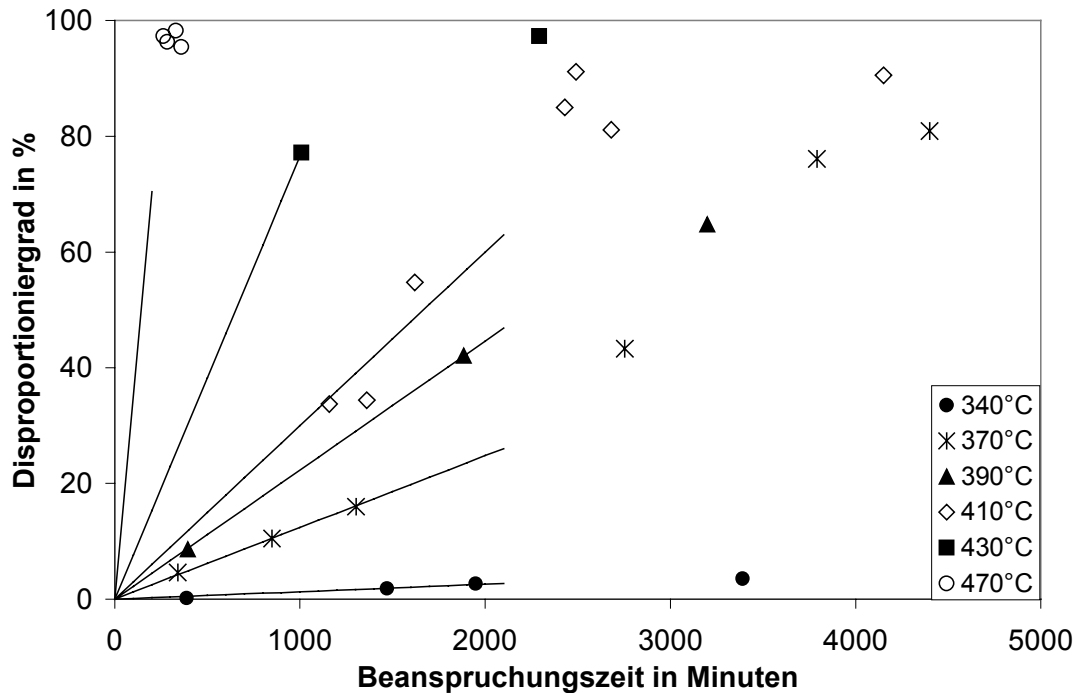


Abb. 42: Grad der Disproportionierung von ZrCo in Abhängigkeit von Beanspruchungszeit und -temperatur

Die eingezeichneten Geraden geben angenähert den Umsatz-Zeit-Zusammenhang für kurze Beanspruchungszeiten an. Gemessen wurden Umsatzgrade bei Temperaturen zwischen 300°C und 470°C, wobei 470°C die im praktischen Einsatz unter Berücksichtigung der thermischen Festigkeit der verwendeten Behältermaterialien eine übliche obere Betriebstemperatur bedeutet. Bei 300°C und dem sich dabei einstellenden Gleichgewichtsdruck (330 mbar) konnte keine Phasentrennung beobachtet werden. Bei 340°C waren nach 56 Stunden 3,5 % des eingesetzten ZrCo disproportioniert. Bei 470°C betrug der Disproportionierungsgrad bereits nach 4,4 Stunden 97%.

#### 4.2.3.2. Beweis der vollständigen Regenerierbarkeit

Die Disproportionierung von ZrCo bedeutet den Verlust der reversiblen Speicherkapazität für Wasserstoff. Diese ist definiert als die Wasserstoffmenge, die an ZrCo bei Raumtemperatur gebunden und bei einer gewissen Desorptionstemperatur wieder freigesetzt wird. Durch Evakuieren bei hohen Temperaturen lässt sich disproportioniertes Material wieder regenerieren [Devillers92] [Bekris00] und die ursprüngliche Wasserstoff-Speicherkapazität wiederherstellen. Um die Regenerierbarkeit technischer ZrCo-Wasserstoffspeicher nach

mehrmaligem Disproportionieren mit Tritium zu demonstrieren, wurde das ZrCo-Speicherbett im Tritiumlager des TLK (Kap.4.1.2) mehrfach disproportioniert und anschließend regeneriert.

Zuvor wurden in Vorversuchen die verfahrenstechnischen Parameter bestimmt. Es musste geklärt werden, ob mit den eingeschränkten technischen Rahmenbedingungen des Tritiumlagers (max. Bettentemperatur 490°C) eine Regenerierung möglich ist. Diese Vorversuche wurden mit dem Quarzglasbehälter in der Anlage für Experimente mit nicht radioaktiven Wasserstoffisotopen (Kap.4.1.5) mit H<sub>2</sub> durchgeführt. Dazu wurden ZrCo-Proben mit Wasserstoff beladen, anschließend auf 450°C aufgeheizt, bei dieser Temperatur verweilen gelassen und anschließend wieder abgekühlt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die reversible Wasserstoffspeicherkapazität des Metalls praktisch erschöpft war. In Abbildung 43 sind die Disproportionier - Schritte dargestellt.

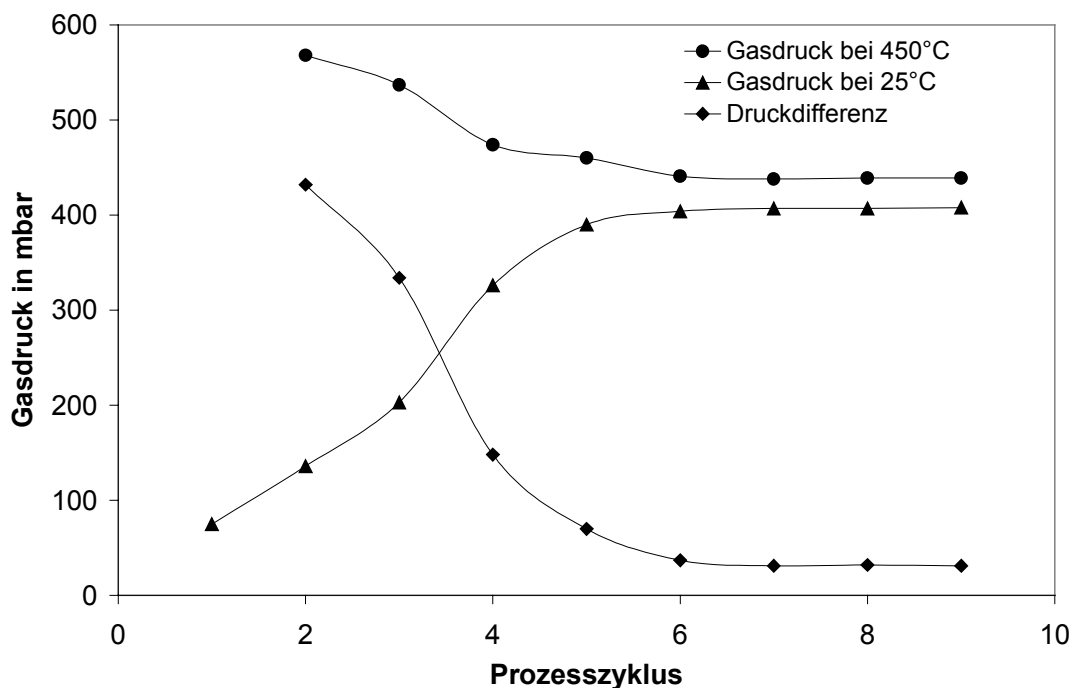


Abb. 43: Schrittweise Disproportionierung von ZrCo

In Abbildung 43 wird der Gasdruck im System ZrCoQ<sub>x</sub>/Q<sub>2</sub> nach dem jeweiligen Aufheiz- bzw Abkühlschritt gezeigt. Die Verweilzeit bei 450°C betrug jeweils 120 Minuten. Man erkennt, dass die Differenz zwischen den Gasdrücken bei Raumtemperatur und bei 450°C abnimmt. Diese Druckdifferenz entspricht der reversiblen Wasserstoffspeicherkapazität. Sie beträgt am Ende nur noch ca. 7,5% der ursprünglichen Wasserstoffspeicherkapazität. Man erkennt weiterhin, dass die Disproportionierung durch eine Abnahme des Wasserstoffdruckes bei

450°C gekennzeichnet ist. Dies erklärt sich gemäß Kap.4.2.3.2 (Abb. 40) aus der Tatsache, dass bei 450°C zu Beginn der Disproportionierung vorwiegend ZrCo vorliegt. Durch die Bildung von ZrQ<sub>2</sub> wird Wasserstoff bis zu sehr hohen Temperaturen gebunden, und der Druck nimmt ab. Das Ende der Phasentrennung wird durch konstanten, minimalen Druck angezeigt.

Anschließend wurde das disproportionierte Material 24 Stunden unter Vakuum (<10<sup>-2</sup>mbar) auf 470°C aufgeheizt. Durch Vergleich der Wasserstoffspeicherkapazität des Metalls vor der Disproportionierung und nach der Regeneration wurde die Regenerierbarkeit beurteilt. In Abbildung 44 ist die reversible Wasserstoffspeicherkapazität einer Probe nach zwei Disproportionier-Zyklen und jeweils nachfolgender Regenerierung dargestellt.

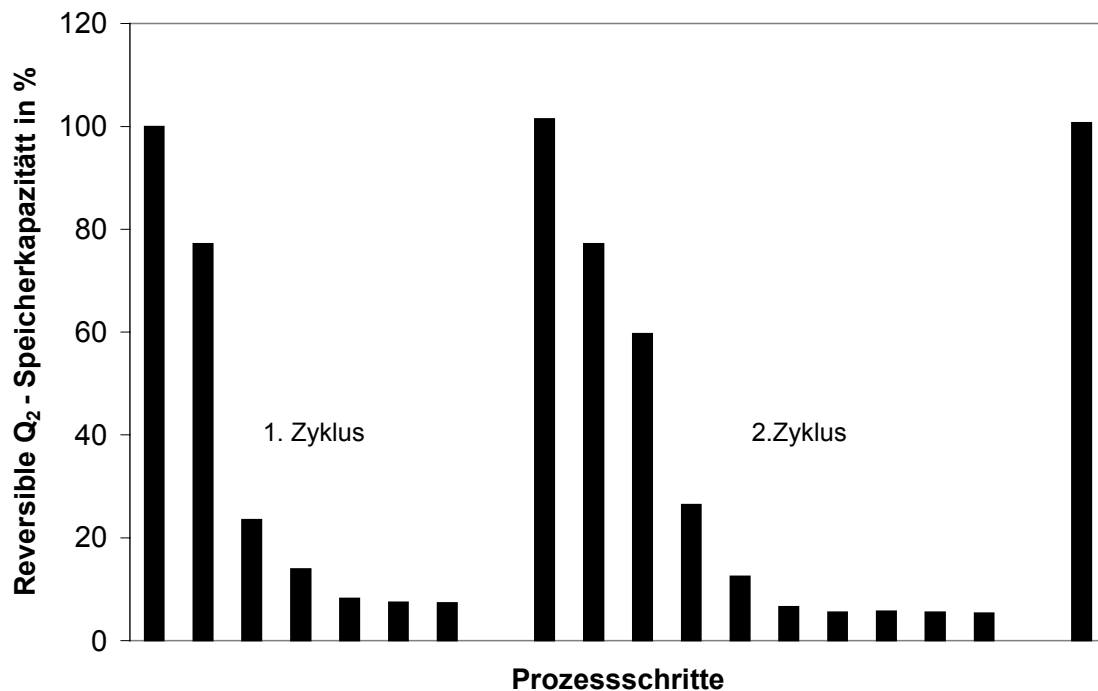


Abb. 44: Reversible Wasserstoffspeicherkapazität einer ZrCo – Probe nach zwei Disproportionier-Zyklen und anschließender Regenerierung

Die Ergebnisse belegen, dass bei Prozessparametern wie sie für ein Tritiumspeicherbett üblich sind, eine vollständige Regenerierung des disproportionierten Materials möglich ist.



Bei den nachfolgenden Versuchen mit Tritium im Tritiumlager des TLK wurde das ZrCo-Speicherbett insgesamt zwölf mal vollständig disproportioniert und anschließend bei 470°C regeneriert.

Dazu wurde das Tritiumlager mit dem Tritium-Transfersystem (Kap.4.1.3) über eine Doppelrohrleitung verbunden (siehe Abb. 45).

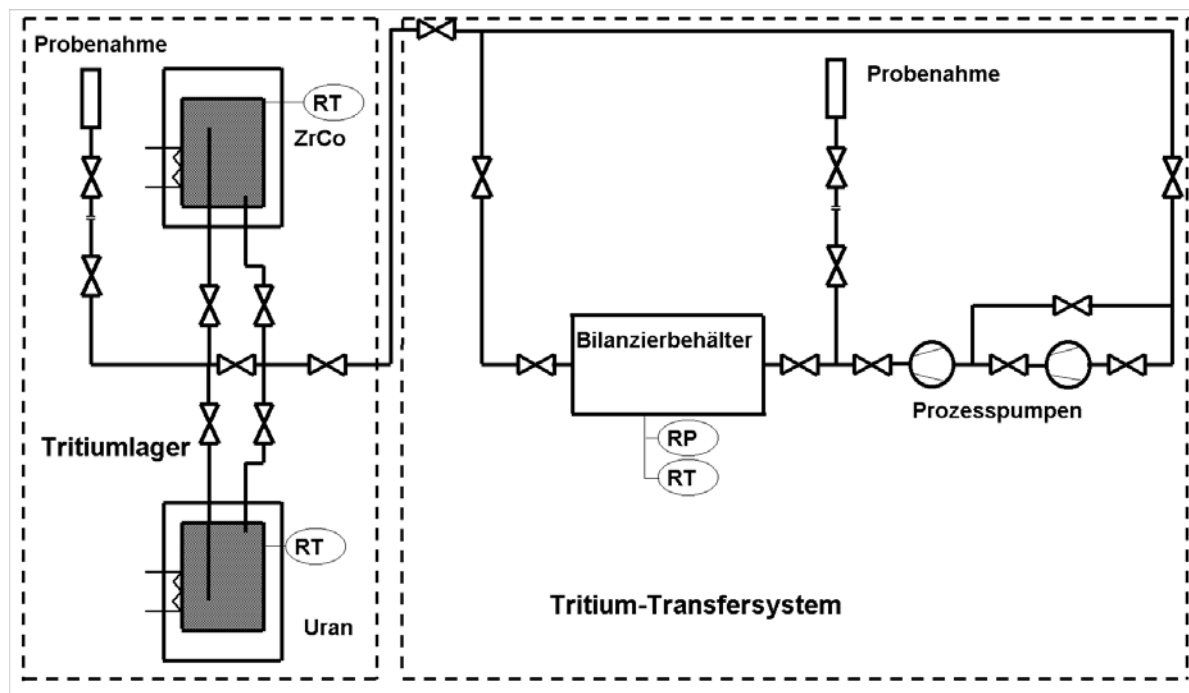


Abb. 45: Schematische Darstellung des Verbundbetriebes von Tritiumlager und Tritium-Transfersystem

Die Disproportionierung erfolgte durch Beladung des Bettes mit Tritium und anschließendem Aufheizen auf 450°C. Zuerst stellte sich der Freisetzungsdruck ein, der dann durch Disproportionierung abnahm und schließlich bei einem Minimum konstant blieb.

Zur Regenerierung wurde das ZrCo-Bett auf 470°C aufgeheizt und das freiwerdende Gas mit den Prozesspumpen des Tritium-Transfersystems in einen Bilanzierbehälter gefördert. Das ZrCo war vollständig regeneriert, sobald der gesamte im Metall gebundene Wasserstoff ( $\text{ZrCoQ}_x$ ,  $\text{ZrQ}_2$ ,  $\text{ZrCo}_2\text{Q}_y$ ) freigesetzt war. In Abbildung 46 ist der zeitliche Verlauf der Regeneration des ZrCo-Bettes dargestellt.

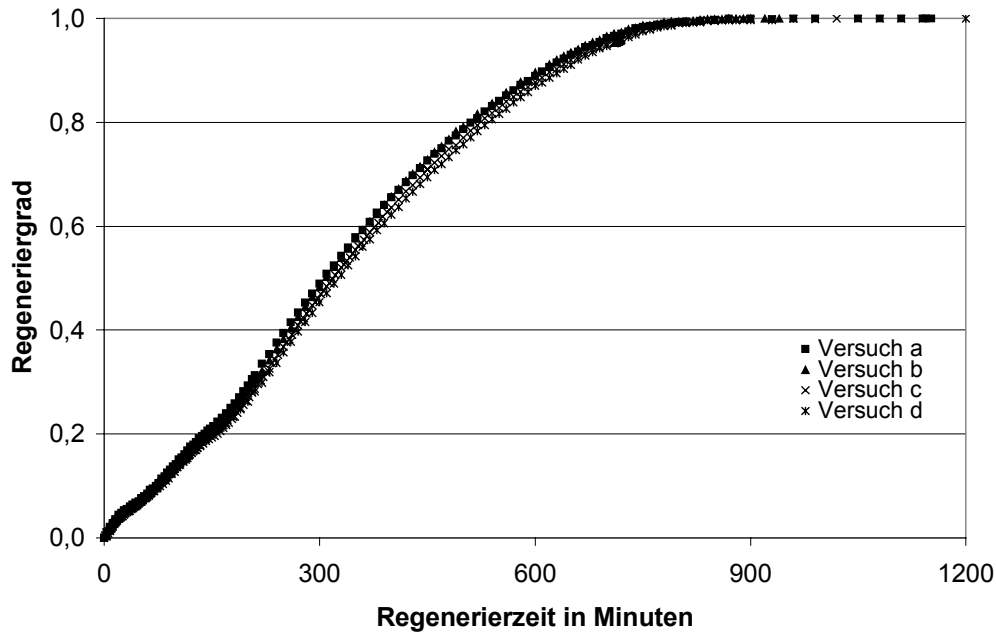


Abb. 46: Zeitlicher Verlauf der Regenerierung des disproportionierten ZrCo-Bettes

Dargestellt sind die Verläufe von vier Regenerationen nach jeweils vollständiger Disproportionierung. Als Regeneriergrad wird hierbei das Verhältnis der bei der Regenerierung freigesetzten Wasserstoffmenge zu der bei der Disproportionierung durch Bildung von  $\text{ZrQ}_2$  und  $\text{ZrCo}_2\text{Q}_{0,2}$  gebundenen Wasserstoffmenge definiert. Nach ca. 15 Stunden Evakuierzeit bei  $470^\circ\text{C}$  war das Speicherbett jeweils zu 100% regeneriert. Als zusätzlicher Beweis des Regeneriererfolges wurde das Getter nach der Regeneration mit Wasserstoff beladen. Es stellte sich jedes Mal die ursprüngliche, maximale Speicherkapazität ein.

#### 4.2.3.3. Isotopenabhängigkeit von Disproportionierung und Regeneration

Wie in Kap.3.3.3 erwähnt, beobachteten Hara et. al. [Hara96] eine Isotopenabhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit. Sie berichten, dass im Bereich zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  ZrCo in Anwesenheit von Protium schneller disproportioniert als in Gegenwart von Deuterium. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden Disproportionierungsversuche im Desorptionsmodus mit Protium, Deuterium und Tritium durchgeführt. Verwendet wurde das ZrCo-Speicherbett des Tritiumlagers. Das Bett wurde jeweils zu 50% beladen ( $\text{ZrCoQ}_{1,5}$ ) und bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  und dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck verweilen gelassen. Unter diesen Bedingungen nimmt durch die Disproportionierung der Gasdruck

gemäß (Kap.4.2.3.1) Abb. 40, durch Bildung von  $\text{ZrQ}_2$  und  $\text{ZrCo}_2\text{Q}_{0,2}$  ab. Ein eventuell vorhandener Isotopieeffekt lässt sich durch den Vergleich der Druck-Zeit-Verläufe erkennen. Die Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass Alterungseffekte ausgeschlossen werden können. In früheren Untersuchungen [Devillers92] wurde beobachtet, dass neues Material langsamer disproportioniert als bereits nach einer Disproportionierung regeneriertes Metall. In Abbildung 47 ist der zeitliche Verlauf der Druckabnahme durch Disproportionierung für die ersten Versuche dargestellt.

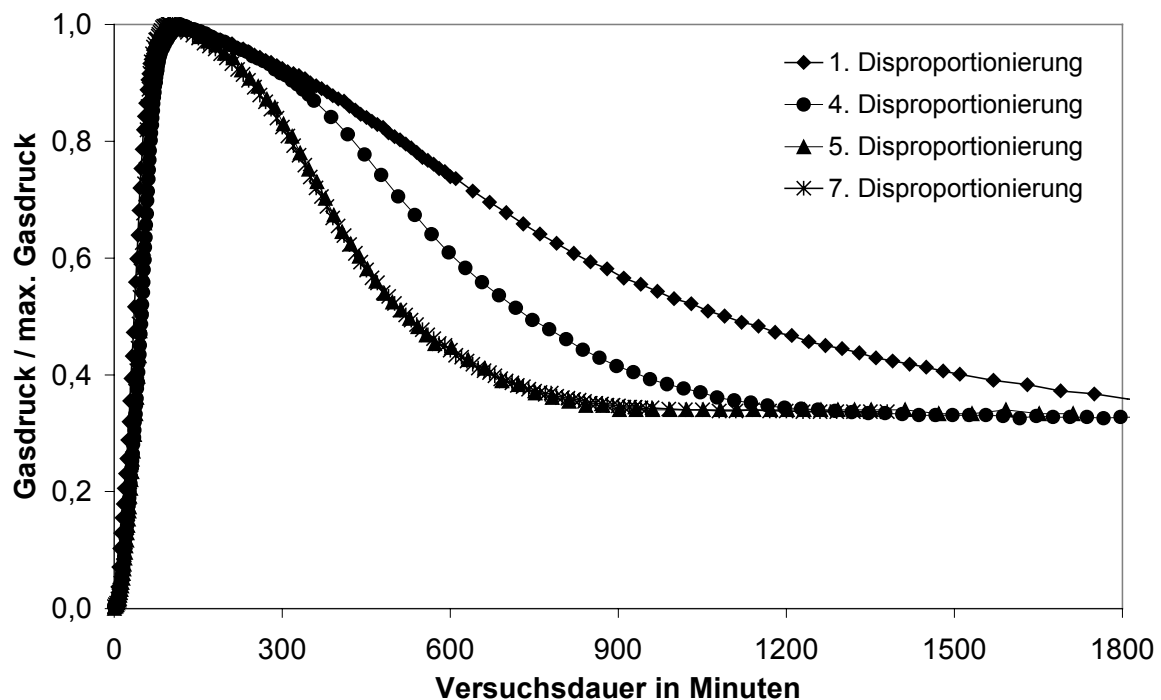


Abb. 47: Geschwindigkeit der Disproportionierungs - Reaktion bei den ersten sieben Versuchen

Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, sind die Gasdrücke auf den jeweiligen maximalen Freisetungsdruck vor der Druckabnahme durch die Disproportionierung normiert. Wie zu erkennen ist, nimmt die Geschwindigkeit der Disproportionierung in den ersten 5 Versuchen zu, bleibt aber dann konstant.

In Abbildung 48 sind Ergebnisse für Disproportionierungsversuche mit Protium, Deuterium und Tritium ab dem fünften Experiment dargestellt.

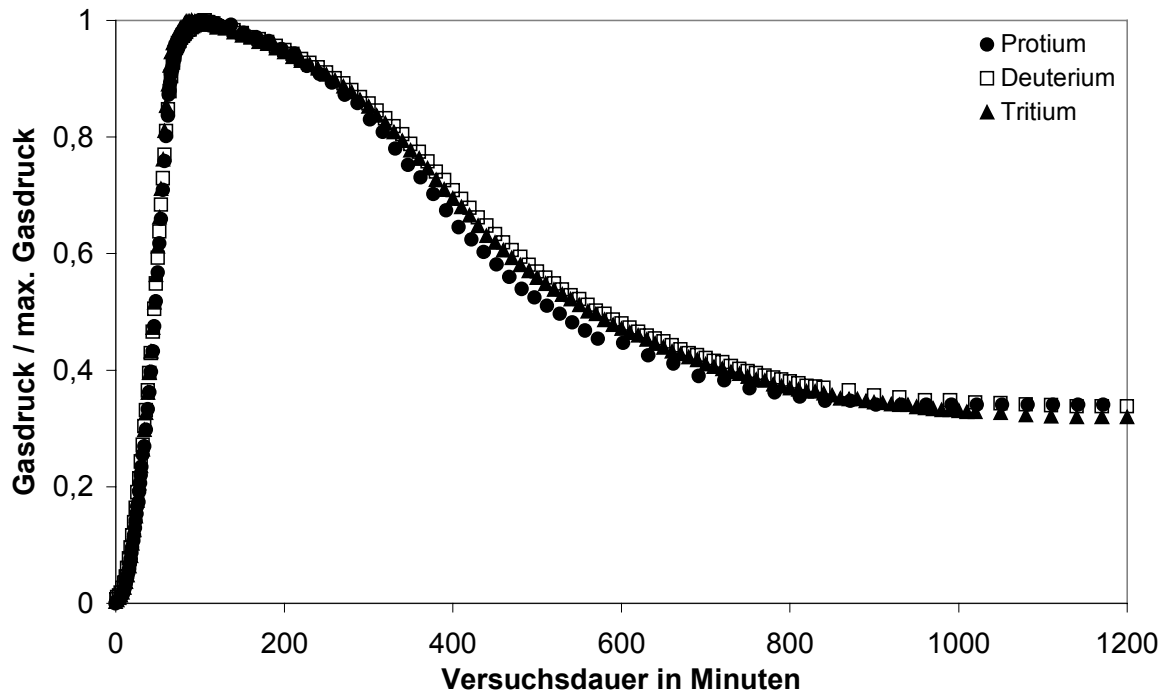


Abb. 48: Geschwindigkeit der Disproportionierungs - Reaktion gemessen mit Protium, Deuterium und Tritium bei 450°C

Da das Getter nur zur Hälfte beladen wurde, stehen gemäß Gl.22 pro 2 mol ZrCo nur 1,5 mol  $\text{Q}_2$  zur Verfügung. Diese werden bei der Desorption freigesetzt und erzeugen den maximalen Gasdruck. Gemäß Gl.25 sind zur vollständigen Disproportionierung von 2 mol ZrCo 1,1 mol  $\text{Q}_2$  notwendig. Am Ende der Disproportionierung müsste das Verhältnis:

$$\frac{\text{Gasdruck}}{\text{max. Gasdruck}} = \frac{1,5 - 1,1}{1,5} = 0,267 \text{ betragen.}$$

Nach 20 Stunden Versuchszeit wurde ein Wert von 0,31 erreicht. Es ist zu erkennen, dass Protium das ZrCo etwas schneller disproportioniert als Deuterium. Der Druckverlauf von Tritium liegt zwischen den Werten von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$ .

Die Abbildungen 49 und 50 zeigen Resultate über die Disproportionierung mit Deuterium und Protium bei 410°C ( Abb. 49 ) und 470°C ( Abb. 50 ).

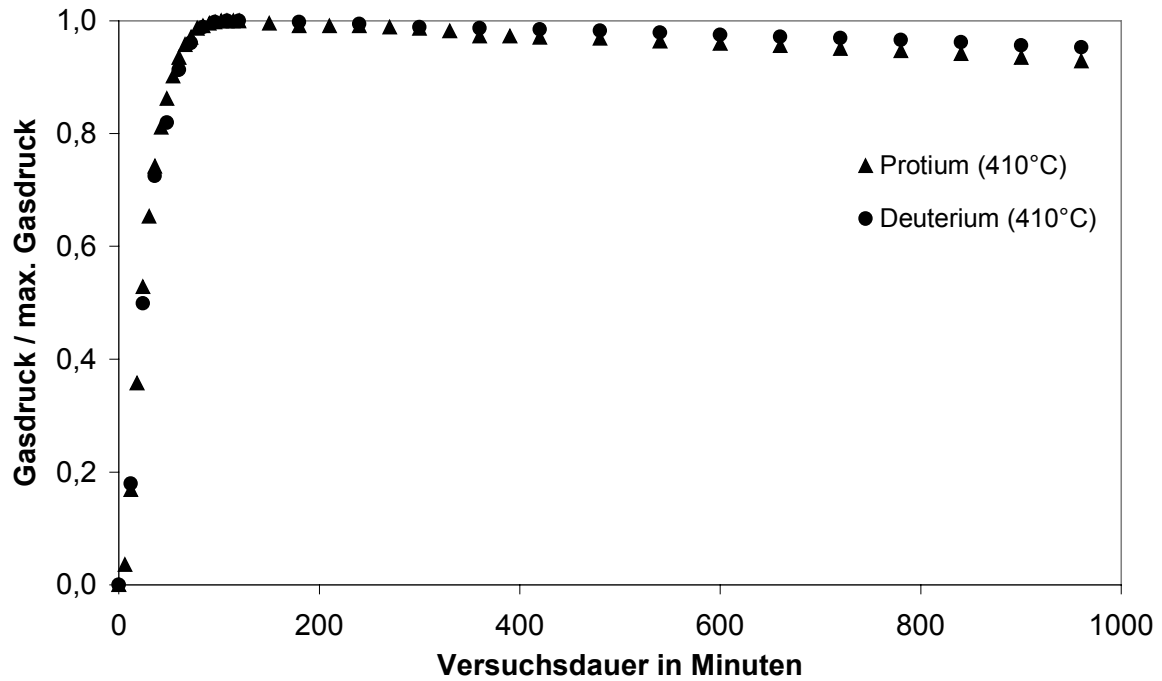


Abb. 49: Geschwindigkeit der Disproportionierungs – Reaktion gemessen mit Protium und Deuterium bei 410°C

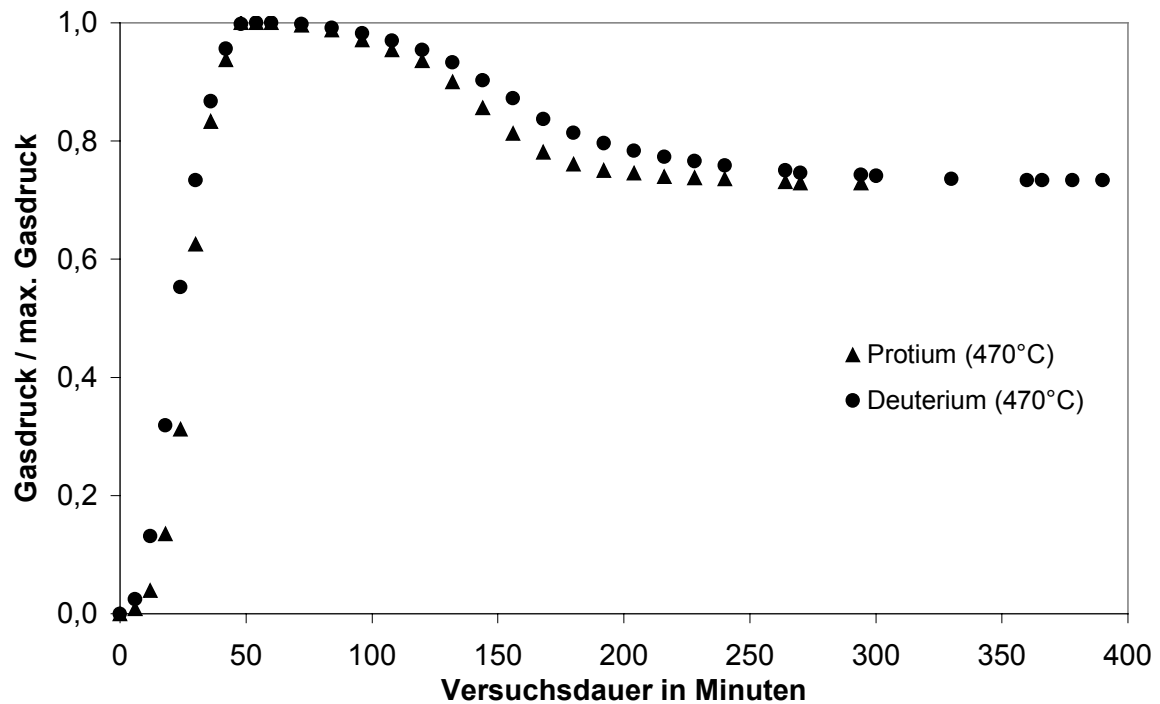


Abb. 50: Geschwindigkeit der Disproportionierungs – Reaktion gemessen mit Protium und Deuterium bei 470°C

Diese Versuche wurden in der Anlage für Experimente mit nicht radioaktiven Wasserstoffisotopen durchgeführt. Das Getter wurde vor der Disproportionierung vollständig mit Wasserstoff beladen. Dies bedeutet dass pro 2 mol ZrCo, ca. 3 mol Q<sub>2</sub> zur Verfügung stehen. Am Ende der Disproportionierung sollte das Verhältnis

$$\frac{\text{Gasdruck}}{\text{max. Gasdruck}} = \frac{3,0 - 1,1}{3,0} = 0,633 \text{ betragen.}$$

Bei einer Versuchstemperatur von 410°C wurde nach 16 Stunden ein Wert von 0,93 gemessen, bei einer Temperatur von 470°C betrug das Druckverhältnis nach 3 Stunden 0,73.

Bei beiden Versuchen verlief die Disproportionierung in Gegenwart von H<sub>2</sub> schneller als mit D<sub>2</sub>.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu verdeutlichen, wird in Abbildung 51 der Druck-Zeit-Verlauf für zwei Experimente mit H<sub>2</sub> bei 470°C miteinander verglichen.

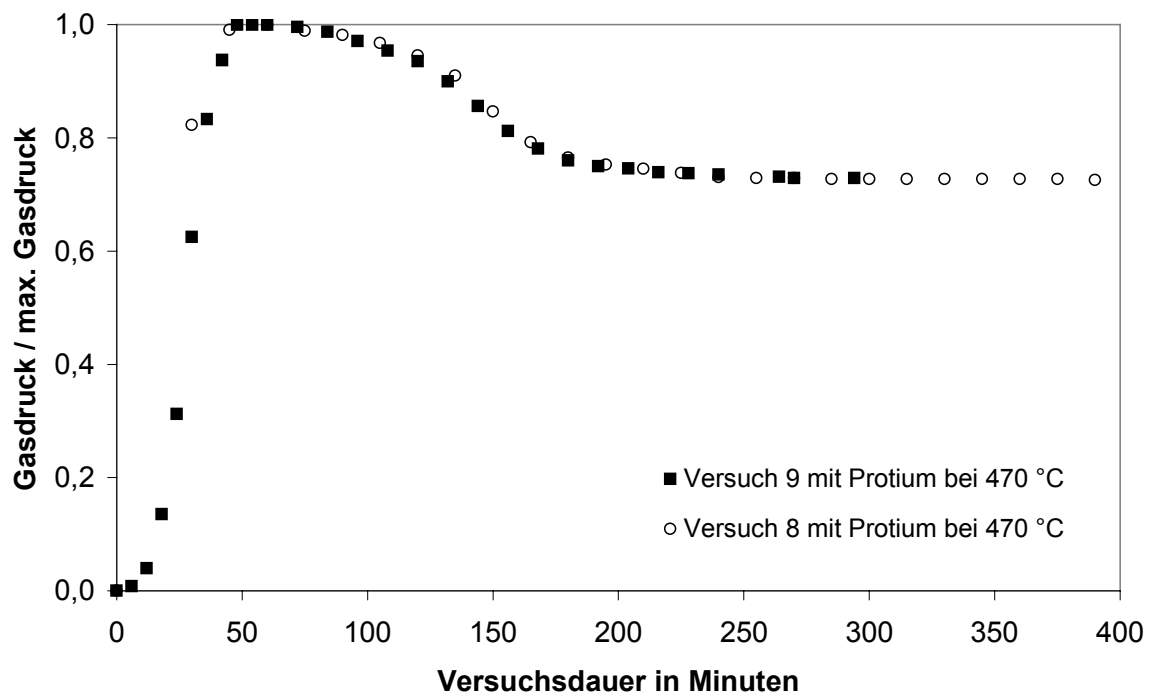


Abb. 51: Geschwindigkeit der Disproportionierungs – Reaktion gemessen mit Protium bei 470°C

Bei der Regeneration der disproportionierten Proben konnte keine Isotopenabhängigkeit festgestellt werden.

#### 4.2.4 Isotopieeffekte bei der Desorption

Für die Brennstoffversorgung einer zukünftigen Fusionsmaschine ist auch die Bereitstellung eines Isotopengemisches aus 90%T<sub>2</sub> und 10%D<sub>2</sub> erforderlich [Lässer2001]. Eine bisher ungeklärte Frage ist, ob es bei der Desorption eines Isotopengemisches aus ZrCo einen Isotopieeffekt gibt, d.h. ob die Isotopenzusammensetzung im zuerst freigesetzten Gas die gleiche ist, wie die ursprünglich auf dem Metallgetter gespeicherte. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde das ZrCo-Bett im Tritiumlager mit T<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Mischungen bekannter Zusammensetzung beladen. Dann wurde das Speicherbett auf 320°C aufgeheizt. Nach Einstellung des der Temperatur entsprechenden Gleichgewichtsdruckes wurde eine Gasprobe genommen und die Isotopenzusammensetzung im Gaschromatograph analysiert. In Abbildung 52 sind Ergebnisse von drei Untersuchungen dargestellt.

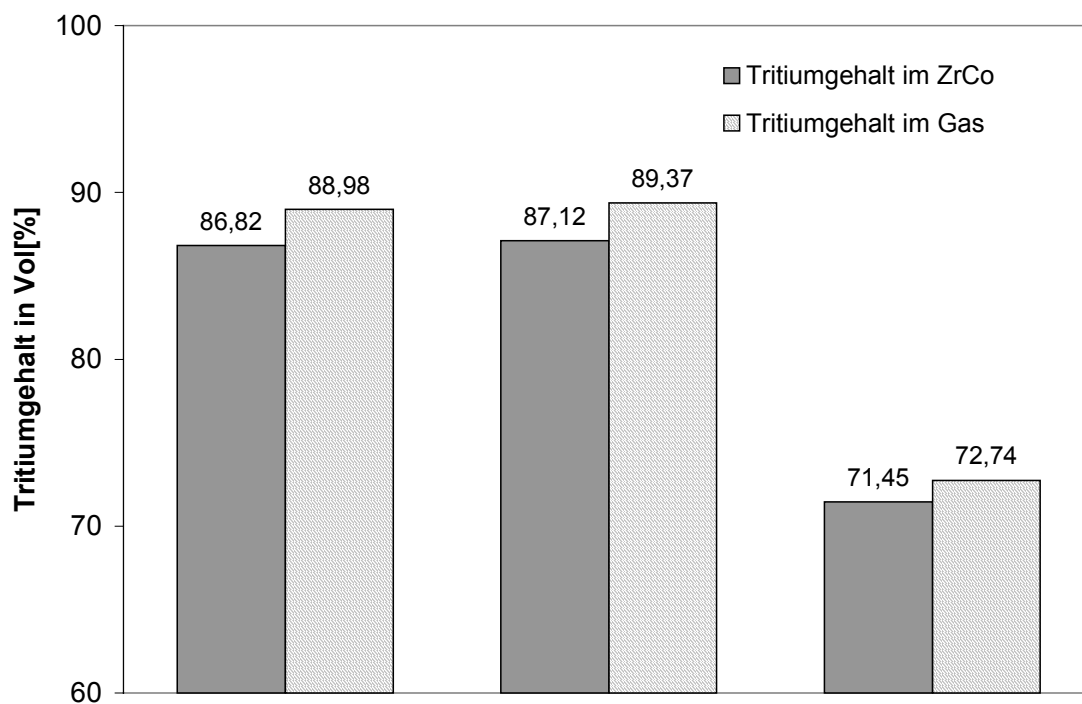


Abb. 52: Vergleich des Tritiumgehaltes von Isotopenmischungen im ZrCo-Bett und in der zuerst freigesetzten Gasphase

Man erkennt, dass bei der gewählten Versuchsführung, d.h. der ersten Gasprobenahme nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts, das Tritium in der Gasphase immer angereichert ist.

Die Anreicherung:

$$\frac{c_T^g - c_T^{ZrCo}}{c_T^{ZrCo}}$$

mit

$c_T^g$  = Tritiumgehalt in der Gasphase

$c_T^{ZrCo}$  = Tritiumgehalt im ZrCo

betrug maximal 2,5%.

Da in technischen Einrichtung das freiwerdende Gas zur Vermeidung der Disproportionierung des ZrCo zweckmäßigerweise während des Aufheizens abgepumpt werden sollte, wurde in einem weiteren Experiment der Isotopieeffekt unter diesen Bedingungen untersucht. Dazu wurde das Tritiumlager im Verbund mit dem Tritium-Transfersystem betrieben. Während des Aufheizens des Speicherbettes wurde mit den Prozesspumpen des Tritium-Transfersystems die Gasprobe in einem Gasprobenahme-Zylinder gesammelt. Das Ergebnis der Gasanalyse ist in Abbildung 53 zu sehen.

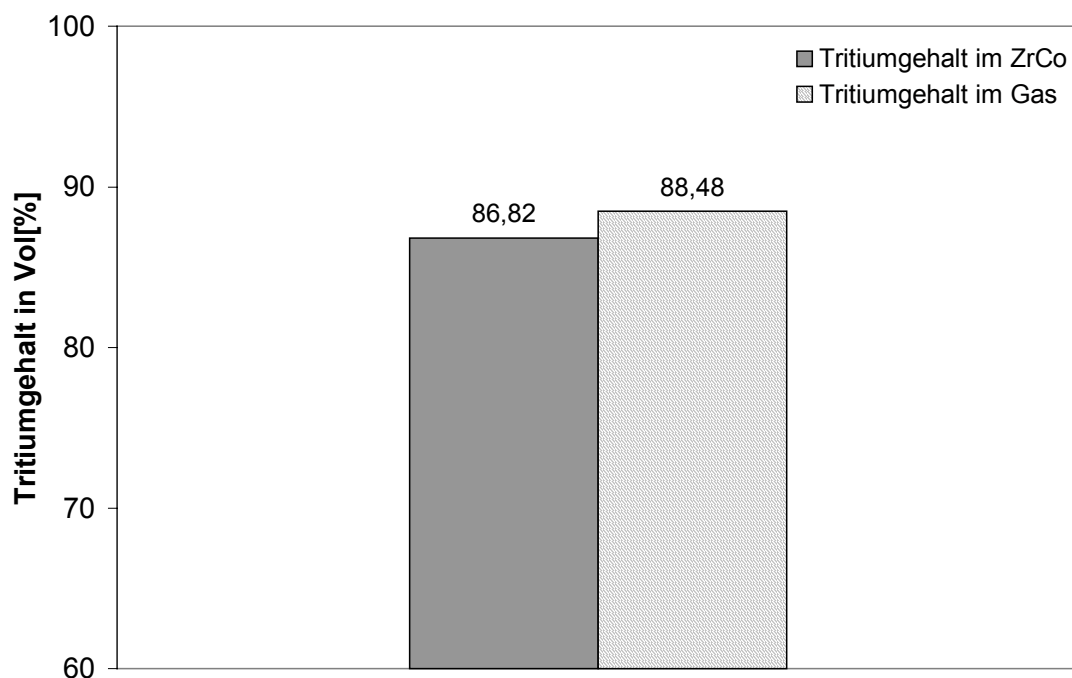


Abb. 53: Vergleich des Tritiumgehalts einer Isotopenmischung im ZrCo-Speicherbett und im anfangs freigesetzten Gas bei gleichzeitigem Heizen und Abpumpen



Auch bei dieser Verfahrensweise ist das Tritium in der Gasphase angereichert. Die Anreicherung beträgt 1,66%.

#### **4.2.5 Ermittlung des Restinventars**

Die Menge des verbleibenden Tritiuminventars in einem Metallhydrid-Speicher hängt außer von den Metalleigenschaften auch von den Prozessbedingungen wie Ausheiztemperatur und Ausheizzeit ab. Insbesondere für die Entsorgung nicht mehr verwendeter Tritiumspeicher ist ein möglichst geringes Tritium-Restinventar von großer Bedeutung. Aber auch für den Routinebetrieb in einer tritiumführenden Anlage ist es interessant zu wissen, wie weit ein Behälter entleert werden kann. Die Ausheiztemperatur ist durch deren Einfluss auf die Festigkeit des Strukturmaterials begrenzt. Im Normalbetrieb wird die Ausheizdauer durch die verfügbare Prozesszeit vorgegeben. Frühere experimentelle Untersuchungen zeigen [Ellefsen88], dass der Wasserstoffrest, der typischerweise in einem Uranbett nach dem Ausheizen bei einer Temperatur von 527°C dauerhaft zurückbleibt,  $1,8\text{E-}5$  mol  $\text{Q}_2$  pro g Uran ( $9,18\text{E+}12$  Bq  $\text{T}_2$  pro mol Uran) beträgt. Für ZrCo liegen noch keine Werte für das unter normalen Prozessbedingungen dauerhaft gebundene Tritiuminventar vor.

Um diese Daten zu gewinnen, wurde ein Getterbehälter mit den gleichen Konstruktionsmerkmalen wie die im Tritiumlabor verwendeten Tritium-Transportbehälter, die Uran als Speichermaterial enthalten, gefertigt und mit 160 g (1,07 mol) ZrCo-Spänen gefüllt. Dieser Behälter passt genau in das hochempfindliche Tritiumkalorimeter des Tritiumlabors. In Abbildung 54 ist der Getterbehälter schematisch dargestellt.

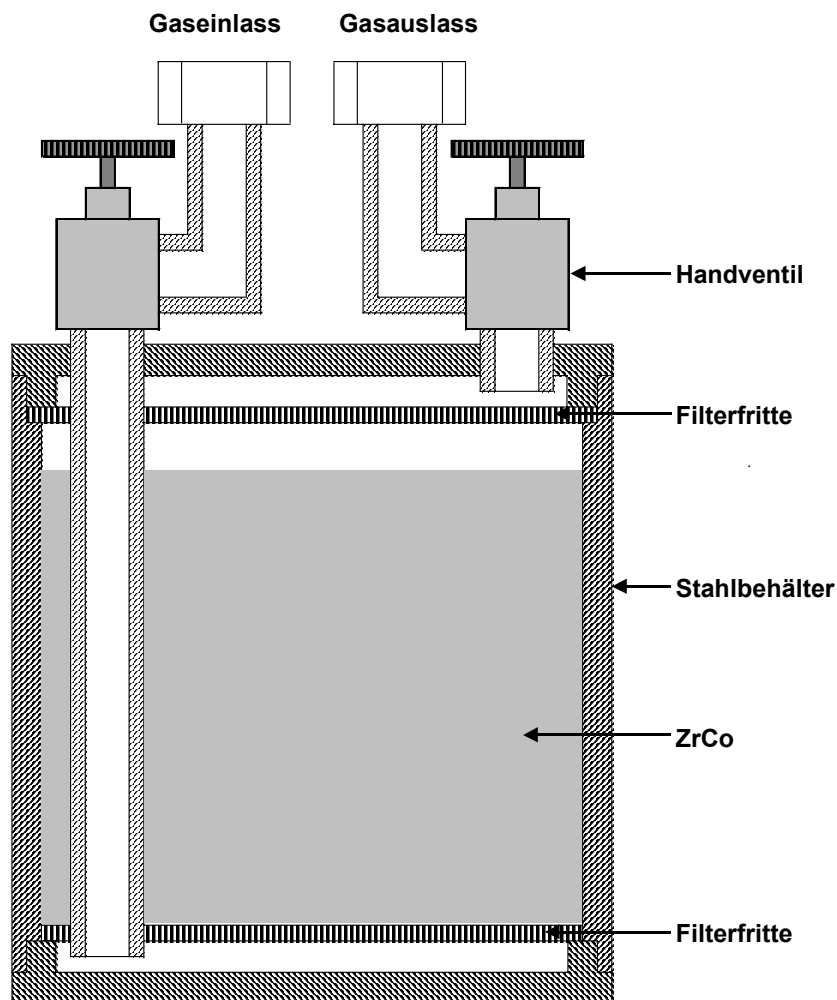


Abb. 54: Schemazeichnung des für die Restinventarmessung gefertigten Getterbehälters

Zur Konditionierung wurde das Getterbett viermal mit Deuterium be- und entladen. Die nach vier Zyklen erreichte Aufnahmekapazität betrug 35014 mbarl bei 300 K. Dies entspricht einem Umsatz von 0.89 oder  $\text{ZrCoD}_{2,69}$ . Abschließend wurde das ZrCo 24 Stunden bei 470°C evakuiert, um den Deuteriumgehalt weitgehend zu reduzieren.

Das auf diese Weise konditionierte ZrCo-Getterbett wurde im Tritium-Transfersystem (Abb.25) mit  $1,21\text{E}15$  Bq Tritium (0,56 mol) beladen ( $\text{ZrCoT}_{1,05}$ ). Die Isotopenreinheit des verwendeten Tritiums war besser als 98%. Anschließend wurde der Behälter auf 470°C aufgeheizt und evakuiert. Das freigesetzte Gas wurde in einem Bilanzierbehälter des Tritium-Transfersystems gesammelt. Der Gasdruck im Behälter wurde kontinuierlich registriert und somit die freigesetzte Gasmenge bilanziert. Die Bestimmung des Restinventars im ZrCo erfolgte kalorimetrisch durch Bestimmung der Zerfallswärme des Tritiums. Das dazu verwendete Kalorimeter ist in Kapitel 4.1.6.3 beschrieben.

Abbildung 55 vergleicht das Tritiuminventar nach 3 bzw. 8,5 Stunden Prozesszeit mit dem Anfangsinventar.

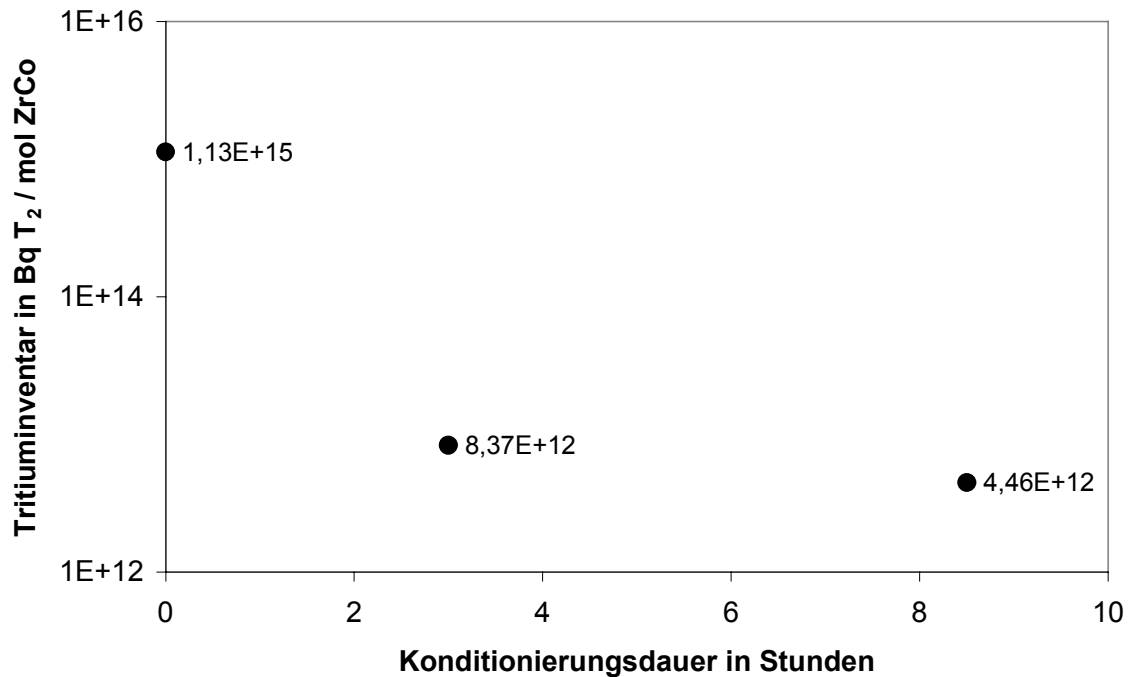


Abb. 55: Abnahme des Tritiuminventars nach 3 bzw. 10 Stunden Konditionierungsdauer

Das Tritiuminventar beträgt nach 3 Stunden Prozesszeit noch  $8,37\text{E}+12$  Bq T<sub>2</sub> / mol ZrCo ( $3,9\text{E}-3$  mol T<sub>2</sub> / mol ZrCo). Dies entspricht einer Getterbeladung von  $\text{ZrCoT}_{0,0078}$  bzw. einer Abnahme des Inventars auf 0,74 % der Anfangsbeladung. Bei dieser Tritiumkonzentration existiert kein Tritiid mehr [Devillers93] (Kap.3.3.2). Das Gas ist in der Metallphase gelöst. (Kap.3.1.2). Nach weiteren 5.5 Stunden nimmt das Inventar auf  $4,46\text{E}+12$  Bq T<sub>2</sub> / mol ZrCo ( $2,08\text{E}-3$  mol T<sub>2</sub> / mol ZrCo) ab. Der erreichte Wert liegt unterhalb dem von Eleffsen für Uran ermittelten Wert für das dauerhaft verbleibende Wasserstoffinventar ( $9,18\text{E}+12$  Bq T<sub>2</sub> pro mol Uran).

Korreliert man die bilanzierte freigesetzte Gasmenge mit den durch Kalorimetrie bestimmten Inventardaten, erhält man den in Abb. 56 dargestellten zeitlichen Verlauf der Getterbeladung.

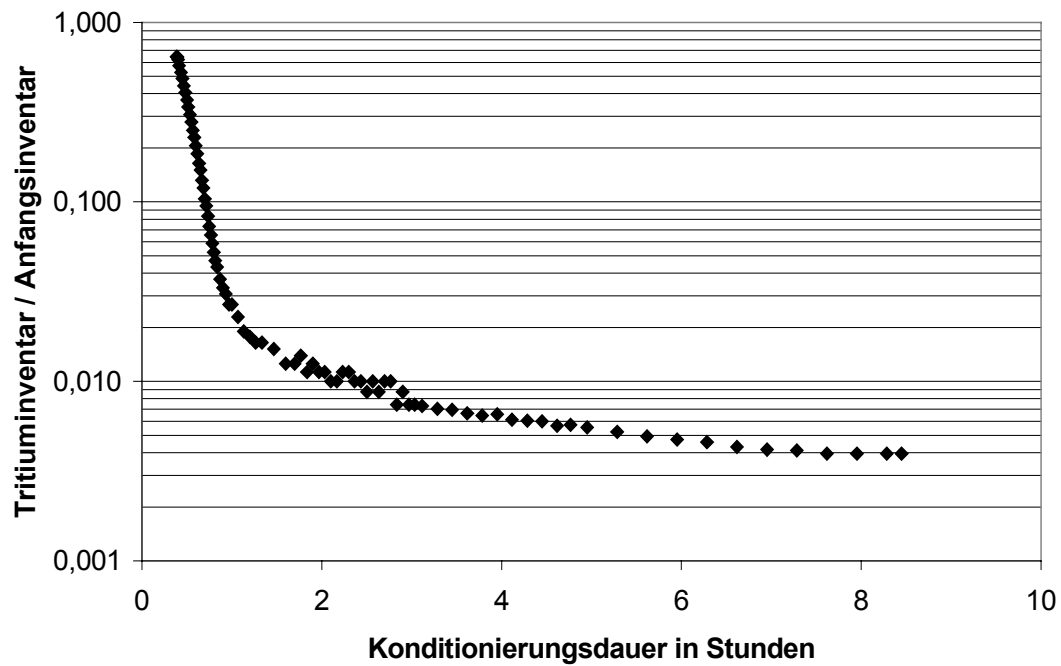


Abb. 56: Zeitlicher Verlauf des Tritiuminventars beim Ausheizen von  $\text{ZrCoT}_x$

Man erkennt, dass eine weitere Verlängerung der Behandlungsdauer keine große weitere Abnahme des Inventars bewirkt.

Um die Tritiumkonzentration im Metall weiter zu reduzieren, wurde das entladene  $\text{ZrCo}$  dreimal mit 0,56 mol Deuterium beladen und anschließend jeweils 2 Stunden bei  $470^\circ\text{C}$  evakuiert. Bereits der erste Spülvorgang reduziert das Rest-Tritiuminventar im Metall um 98,3 %. Durch weitere Spülvorgänge nimmt die Aktivität jedoch nicht deutlich weiter ab. Die Auswirkung der Spülvorgänge auf das im Metall verbleibende Tritiuminventar ist in Abbildung 57 dargestellt.

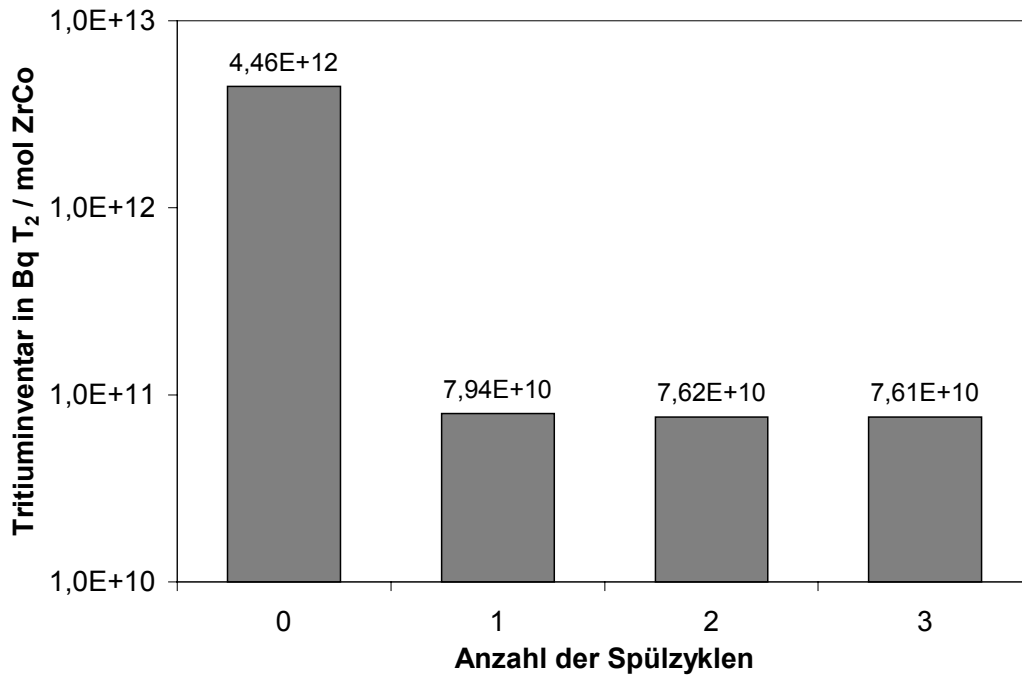


Abb. 57: Abnahme des Tritiuminventars in ZrCo durch Spülen mit Deuterium

Vor dem Spülen waren in den 1,07 mol ZrCo noch  $2,22\text{E-}3$  mol  $\text{T}_2$  gebunden. Durch die Beladung mit 0,56 mol  $\text{D}_2$  waren auf dem Getter 0,5622 mol D/T mit  $2,22\text{E-}3$  mol  $\text{T}_2$  (0,39%) und 0,56 mol  $\text{D}_2$  (99,61%). Gemäß Abb. 56 sind nach 2 Stunden Ausheizen noch 1% D/T auf dem Getter. Nimmt man an, dass die Zusammensetzung der Wasserstoffisotope in der Anfangsbeladung und im Restinventar des ersten Spülvorganges gleich ist, besteht das Restinventar aus  $5,62\text{E-}3$  mol D/T mit  $2,2\text{E-}5$  mol  $\text{T}_2$ . Dies entspricht einer Aktivität von  $4,41\text{E+}10$  Bq/mol ZrCo. Der gemessene Wert ist ca. doppelt so hoch und nimmt durch weitere Spülvorgänge kaum ab. Dies lässt vermuten, dass das verbleibende Inventar in den Wänden des Behälters gelöst ist und durch Isotopenverdünnung nicht entfernt werden kann.

#### 4.2.6 Verhalten der Legierung gegenüber Luft

Während der Arbeiten zur Darstellung von ZrCo-Pulver ( Kap.4.2.1) wurde mehrere Male hydriertes Material an Luftatmosphäre gehandhabt. In einigen Fällen wurde eine geringe Erwärmung des Metallhydrids beobachtet. Nach der Desorption des Wasserstoffes durch Erhitzen des Hydrids, bei gleichzeitigem Abpumpen des freigesetzten Gases, wurde keine Änderung des Sorptionsvermögens bei der anschließenden Wiederbeladung des Metalls festgestellt. Das Verhalten von feinpulverisiertem, unhydriertem ZrCo gegenüber Luft wurde

bisher nicht experimentell untersucht. Deshalb wurde aktiviertes ZrCo-Pulver in einer Quarzglasflasche mit Wasserstoff bis zu einem Gleichgewichtsdruck von 107 mbar bei Raumtemperatur beladen. Dabei bildete sich  $\text{ZrCoH}_{2,538}$ . Anschließend wurde das ZrCo-Hydrid durch Ausheizen und Abpumpen vollständig dehydriert. Die Quarzglasflasche wurde belüftet und das Pulver schließlich auf eine Edelstahlplatte ausgeschüttet. Eine Reaktion mit Luft wurde nicht beobachtet. Nach 3 Stunden Verweilzeit in Luftatmosphäre wurde das Metallpulver in die Quarzglasflasche zurückgefüllt und bei 480°C 5 Stunden evakuiert. Anschließend erfolgte die Beladung des Pulvers mit Wasserstoff, wiederum bis zu einem Gleichgewichtsdruck von 107 mbar bei Raumtemperatur. Die Beladung war mit  $\text{ZrCoH}_{2,532}$  nur unwesentlich niedriger als vor dem Belüftungsversuch.

#### **4.2.7 Vergleich Uran / ZrCo**

##### **4.2.7.1. Gettergeschwindigkeit**

Um die Getter- bzw. Freisetzungsgeschwindigkeit von Uran- und ZrCo-Betten untereinander vergleichen zu können, sollten die Konstruktionsmerkmale der Behälter identisch sein. Andernfalls würden Unterschiede z.B. der Metallschüttung, des Strömungsverhaltens oder der Wärmeübertragung die Umsatzgeschwindigkeiten verschieden beeinflussen. Die Messungen der Sorptions - und Desorptionsraten wurden deshalb mit den Speicherbetten des Tritiumlagers durchgeführt. Die zehn Speicherbetten des Tritiumlagers sind bis auf die Tatsache, dass eines mit ZrCo und neun mit Uran gefüllt sind, in ihrem Design völlig identisch. Die Messungen erfolgten im Verbundbetrieb von Tritiumlager und Tritium-Transfersystem (Abb. 45).

Zum Vergleich der Sorptionsgeschwindigkeit wurden die mit Uran und ZrCo gefüllten Speicherbehälter mit dem mit 880 mbar Deuterium gefüllten Bilanzierbehälter mit 108 l Volumen im Tritium-Transfersystem (Abbildung 25) verbunden. Nach dem Öffnen des Absperrventils am Speicherbehälter nahm das Metall den Wasserstoff auf. Aus der zeitlichen Abnahme des Gasdruckes im Bilanzierbehälter konnte bei bekanntem Behältervolumen, Gastemperatur und eingesetzter Metallmenge, der zeitliche Verlauf des Umsatzes von Metall in Metallhydrid berechnet werden (Kap. 4.2.1.2, Gl. 24). In Abbildung 58 sind die mit den Speicherbetten des Tritiumlagers gemessenen Umsatzverläufe für Uran und ZrCo dargestellt.

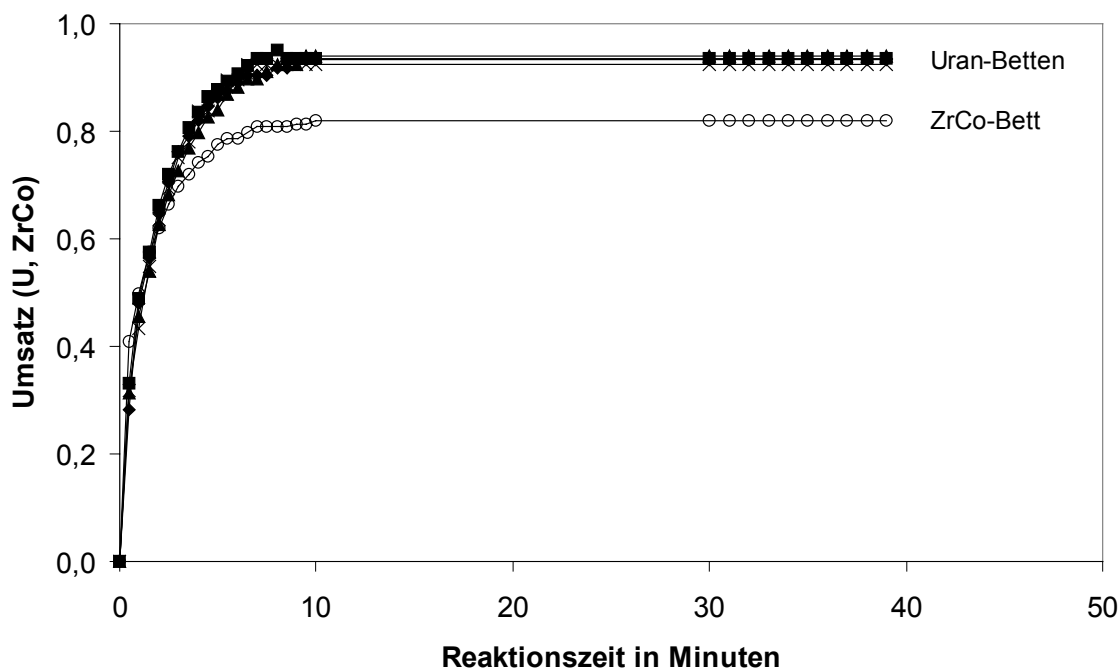


Abb.58: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes bei der Sorption von Wasserstoff an Uran bzw. ZrCo in den Speicherbetten im Tritiumlager des Tritiumlabors

Der maximale Umsatz ist für ZrCo bei gleichen Versuchsbedingungen geringer als für Uran. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen waren die maximalen Umsätze für Uran 0.94 ( $\text{UD}_{2,82}$ ) und für ZrCo 0,82 ( $\text{ZrCoD}_{2,46}$ ). Pro mol Uran werden 1,41 mol  $\text{D}_2$  gebunden, während ein mol ZrCo 1,23 mol  $\text{D}_2$  bindet. Die Molmasse von Uran beträgt 238,03 g, die von ZrCo jedoch nur 150,15 g. Deshalb können pro Gramm ZrCo  $8,191\text{E-}3$  mol  $\text{D}_2$  gebunden werden, während ein Gramm Uran nur  $5,923\text{E-}3$  mol  $\text{D}_2$  speichert.

Um die Umsatzraten besser vergleichen zu können, sind in Abb. 59 die auf den jeweiligen maximalen Umsatz normierten Umsätze dargestellt.

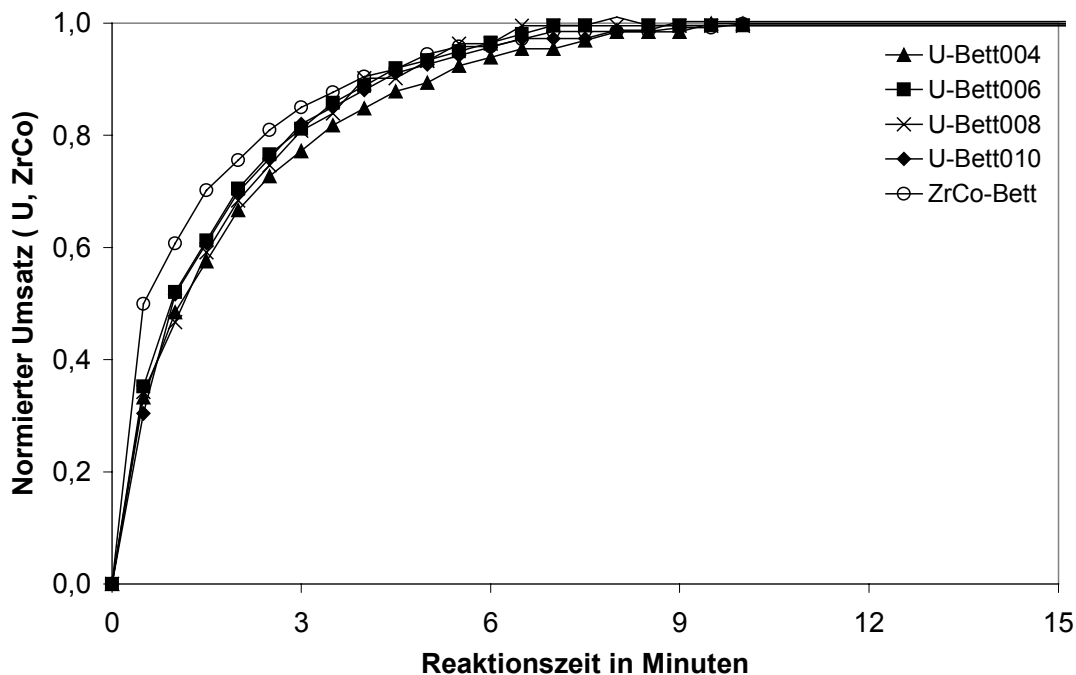


Abb.59: Zeitlicher Verlauf der auf den jeweiligen maximalen Umsatz normierten Umsätze bei der Sorption von Deuterium an Uran bzw. ZrCo in den Speicherbetten im Tritiumlager des Tritiumlabors

Diese Darstellung verdeutlicht, dass sich unter den gewählten Versuchsbedingungen die Sorptionsgeschwindigkeiten von Uran und ZrCo bis zum Erreichen des maximalen Umsatzes nicht sehr unterscheiden.

#### 4.2.7.2. Freisetzungsgeschwindigkeit

Die Bestimmung der Freisetzungsrates erfolgte in derselben Versuchseinrichtung, die auch für die Ermittlung von Sorptionsraten verwendet wurde. Die Uran-Betten wurden zuerst jeweils bis auf einen Gleichgewichtsdruck von 620 mbar und das ZrCo-Bett auf einen Gleichgewichtsdruck von 570 mbar bei Raumtemperatur beladen. Danach wurde die Heizung des jeweiligen Wasserstoffspeichers eingeschaltet und der Heizungsregler auf einen Sollwert von 470°C eingestellt. Der durch die Gasfreisetzung bedingte Druckanstieg in dem mit dem Lager-Bett verbundenen Bilanzierbehälter des Tritium-Transfersystems wurde zur Bestimmung der Freisetzungsrates ausgewertet. Aus den Druckdaten berechnete Werte der freigesetzten Gasmenge dienten zur Ermittlung der Getterbeladung zum jeweiligen Zeitpunkt. In Abbildung 60 ist der Verlauf von Getterbeladung und Behältertemperatur für



das Ausheizen eines Uran-Bettes im Tritiumlager dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Getterbeladung auf die jeweilige Anfangsbeladung bezogen.

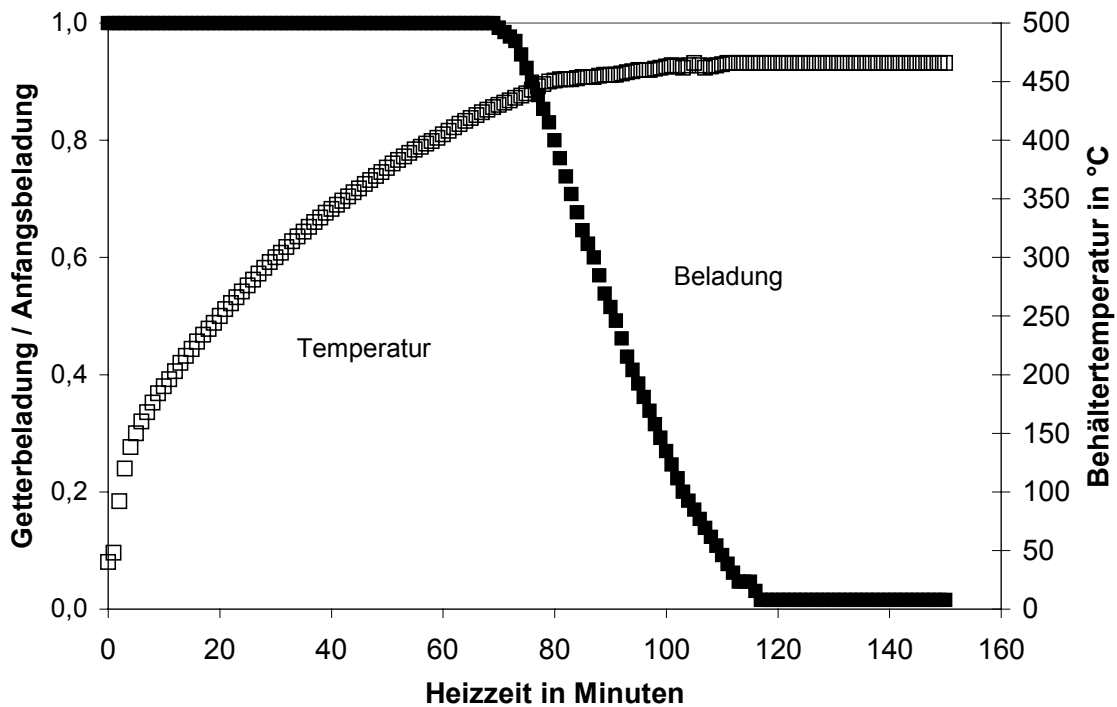


Abb. 60: Zeitlicher Verlauf von Getterbeladung und Behältertemperatur beim Ausheizen eines Uran-Bettes im Tritiumlager

Nach dem Einschalten der Heizung steigt die Behältertemperatur an. Gemessen wird sie an seiner Außenwand. Während der Aufheizphase findet ein instationärer Wärmeübergang von der Heizung in die Speichermetallschüttung statt. Die Temperaturverteilung im Speichermetall kann daher nicht genau ermittelt werden. Sobald die Temperatur des Metallhydrids einen Wert erreicht bei dem der dazugehörige Gleichgewichtsdruck höher als der umgebende Gasdruck ist, wird Gas freigesetzt. Mit zunehmender Temperatur steigt auch der Gleichgewichtsdruck und der Getter entlädt sich. Bei den gewählten Prozessbedingungen (maximale Temperatur von 470°C und einem an den Speicher angeschlossenen Bilanzierbehälter mit einem Volumen von 108 l) entlädt sich der Wasserstoffspeicher nahezu vollständig. Der sich aus den Prozessbedingungen ergebende Gasdruck war ca. 880 mbar. In Abbildung 61 wird die Freisetzung aus Uran mit der aus ZrCo verglichen.

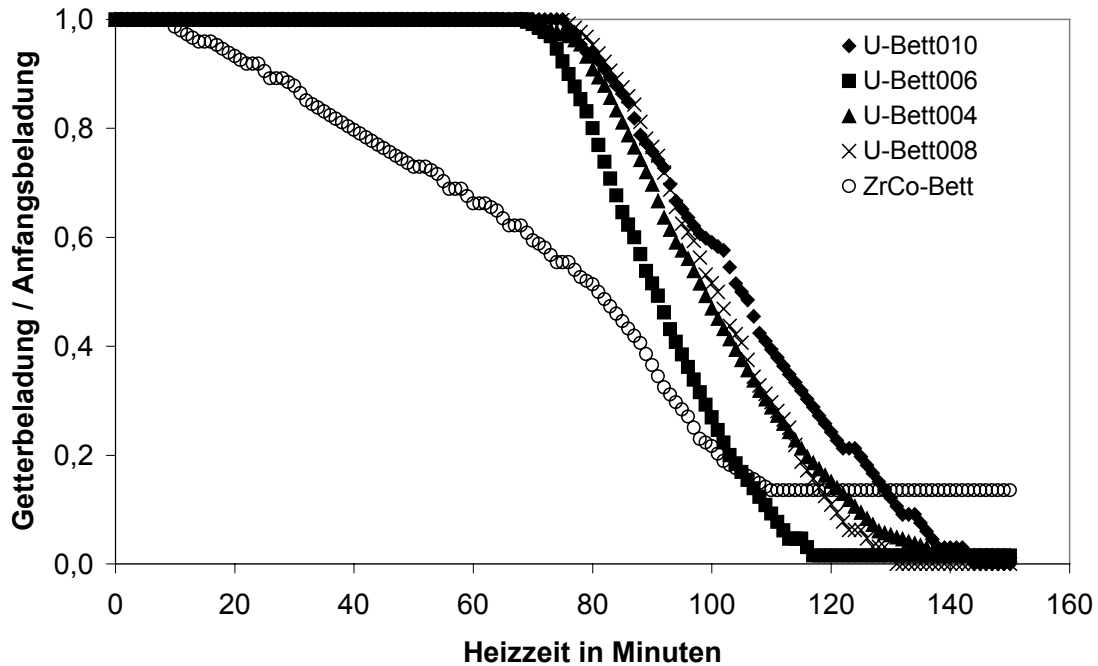


Abb. 61: Abnahme der Getterbeladung durch die Gasfreisetzung beim Aufheizen der Lagerbetten im Tritiumlager

Es ist zu erkennen, dass sich die Freisetzung aus ZrCo von der aus Uran deutlich unterscheidet. Bereits aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass der Gleichgewichtsdruck im System  $\text{ZrCoD}_x/\text{D}_2$  bei gleicher Temperatur höher ist als im System  $\text{UD}_x/\text{D}_2$ . Zudem zeigt der Verlauf der Gleichgewichtsdruck-Konzentrations-Isothermen des Systems  $\text{ZrCoD}_x/\text{D}_2$  bei höheren Konzentrationen eine Abweichung vom idealen Verlauf (konstanter Druck bei variierender Beladung) mit steigendem Druck bei zunehmender Beladung. In Abbildung 62 ist der Temperatur-Gleichgewichtsdruck-Zusammenhang für die Systeme  $\text{ZrCoD}_{1,5}/\text{D}_2$  [Devillers89] und  $\text{UD}_{2,66}/\text{D}_2$  [Carstens81] dargestellt. Abb. 63 gibt den im Temperaturbereich von  $150^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  mit Deuterium gemessenen Verlauf von Gleichgewichts-Konzentrations-Isothermen. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Gasfreisetzung aus dem ZrCo-Bett viel früher erfolgen muss als aus den Uran-Betten. Weiterhin erkennt man, dass bei den gegebenen Bedingungen im ZrCo ein Restinventar von 14% der Anfangsbeladung verbleibt. Der sich aus den Prozessbedingungen ergebende Gasdruck im Bilanzierbehälter war in diesem Fall 824 mbar. Auch diese Abweichung zum Verhalten von Uran lässt sich mit dem Verlauf der Gleichgewichtsdruck-Konzentrations-Isothermen erklären, da der Gleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur mit abnehmender Beladung geringer wird.

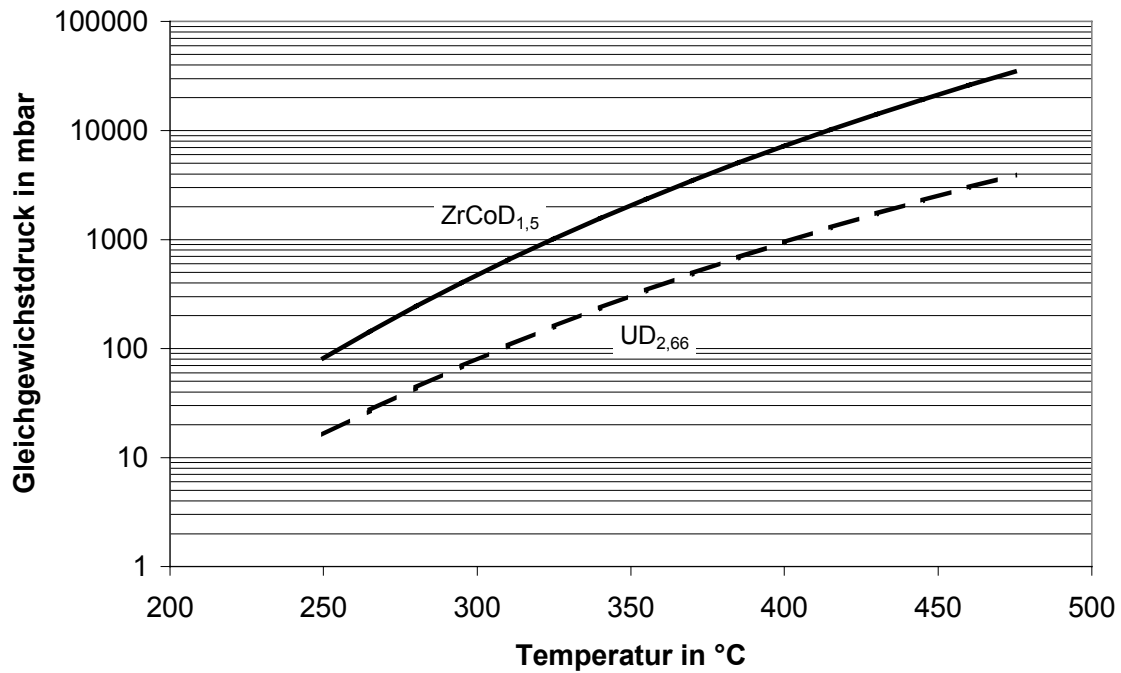


Abb. 62: Temperatur-Gleichgewichtsdruck-Zusammenhang für die Systeme  $\text{ZrCoD}_{1,5}/\text{D}_2$  und  $\text{UD}_{2,66}/\text{D}_2$

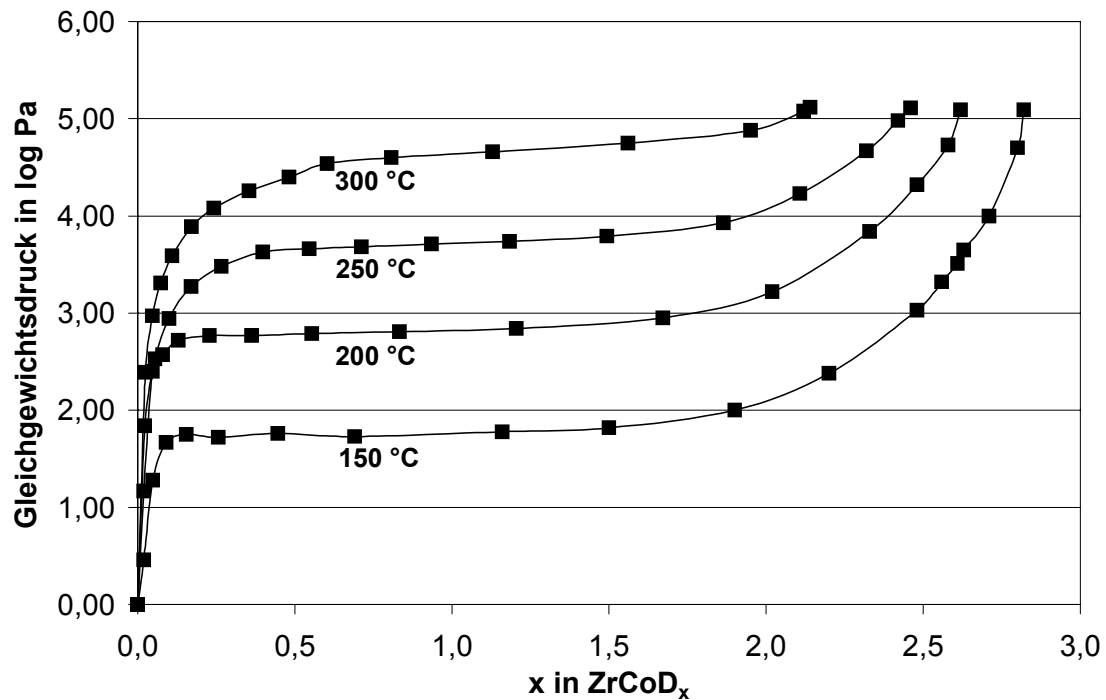


Abb. 63: Gleichgewichts-Konzentrations-Isothermen für das System  $\text{ZrCoD}_x/\text{D}_2$

Um ein ZrCo - Bett weitgehend zu entleeren, muss der Gasdruck über dem Metall herab gesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde in einer weiteren Versuchsreihe das während des

Aufheizens freiwerdende Gas mit den Prozesspumpen des Tritium-Transfersystems in den Bilanzierbehälter gepumpt. In Abbildung 64 ist die Beladungsabnahme des ZrCo - Bettes mit und ohne Einsatz der Pumpen dargestellt.

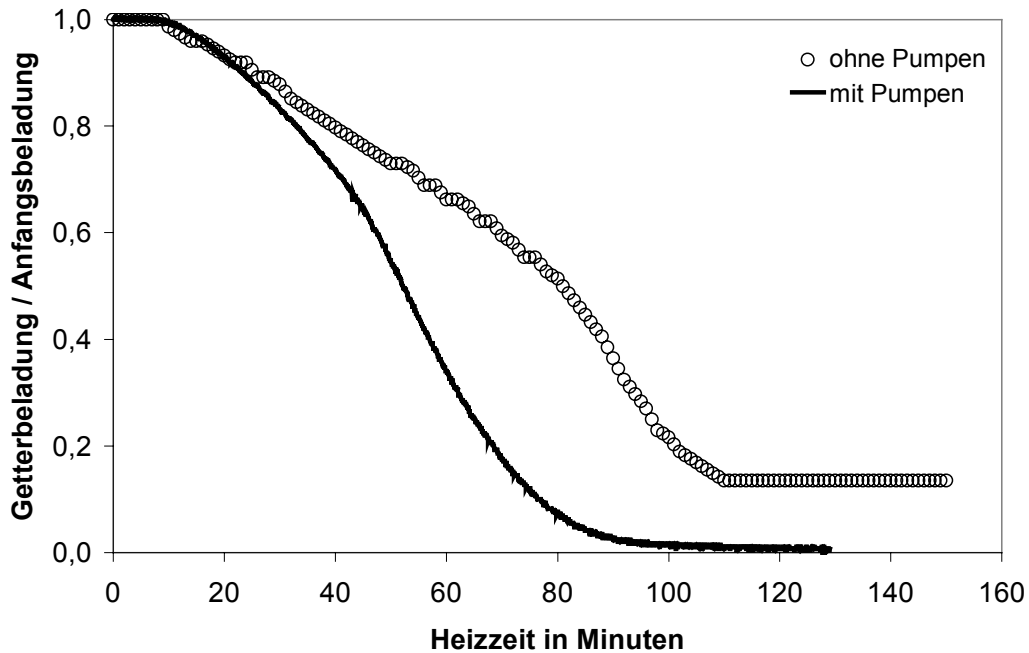


Abb. 64: Abnahme der Getterbeladung durch die Gasfreisetzung beim Aufheizen des ZrCo- Bettes im Tritiumlager mit und ohne Einsatz der Prozesspumpen im Tritium - Transfer-System

Man erkennt, dass sich das ZrCo-Bett bei Einsatz einer geeigneten Pumpenkombination nahezu vollständig entleeren lässt. In den Abbn. 65 und 66 werden die Freisetzungsraten aus Uran und ZrCo mit unterschiedlicher Anfangsbeladung unter Einsatz der Pumpen des Tritium-Transfersystems miteinander verglichen.

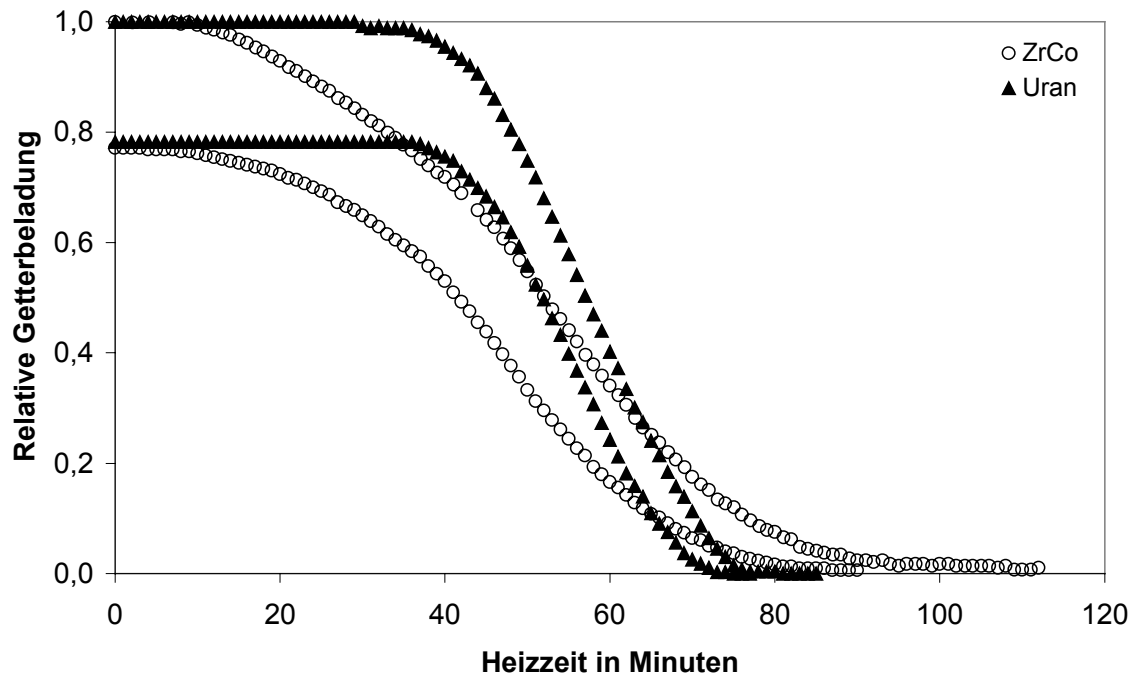


Abb. 65: Abnahme der Getterbeladung beim Ausheizen von ZrCo- und Uran-Betten mit unterschiedlicher Anfangsbeladung unter Einsatz der Pumpen des Tritium-Transfersystems

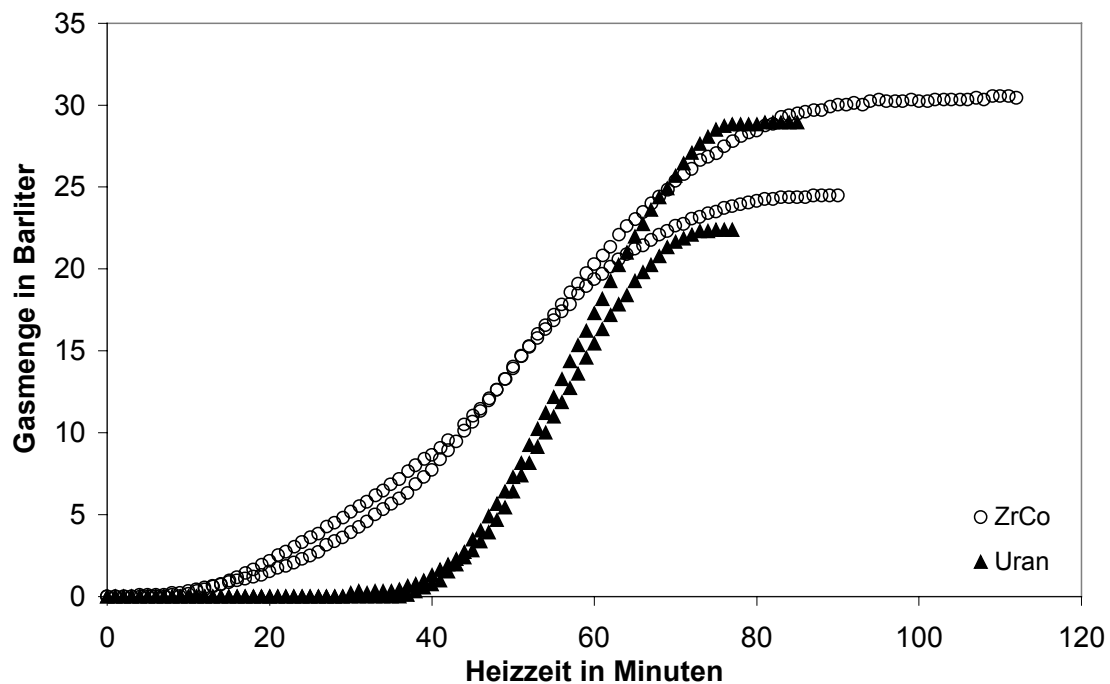


Abb. 66: Gasfreisetzung beim Ausheizen von ZrCo- und Uran-Betten mit unterschiedlicher Anfangsbeladung unter Einsatz der Pumpen des Tritium-Transfersystems

In Abbildung 65 ist die zeitliche Abnahme der Wasserstoffkonzentration im Metall beim gleichzeitigen Ausheizen und Abpumpen dargestellt. Die relative Beladung bedeutet hierbei

das Verhältnis von aktueller Getterbeladung zur maximal möglichen Getterbeladung (maximaler Gleichgewichtsumsatz). Abbildung 66 zeigt die abgepumpte Gasmenge in Abhängigkeit der Prozesszeit.

Die Heizzeit bis zum Erreichen einer Temperatur, der ein förderbarer Gleichgewichtsdruck entspricht, ist für Uran höher als für ZrCo. Dafür erfolgt die Gasfreisetzung durch gleichzeitiges Heizen und Abpumpen aus Uran ab einer bestimmten Temperatur schneller. Ist der Getter zu 100% seines Gleichgewichtsumsatzes bei Raumtemperatur beladen worden, ist bis zu einer Beladungsabnahme auf 27% der Desorptionsvorgang aus ZrCo schneller. Danach überwiegt die höhere Freisetzungsrates aus Uran. Bis dahin wurden 73% des Anfangsinventars freigesetzt. Bei einer Anfangsbeladung von 78% der Maximalbeladung erfolgt bis zu einer Beladungsabnahme auf 11% die Gasabgabe aus ZrCo schneller. Das bis dahin freigesetzte Inventar ist 85% des Anfangsinventars.

#### 4.2.7.3. Verhalten gegenüber Luft

Wie in Kap. 4.2.6 dargestellt, verhalten sich sowohl ZrCo als auch ZrCo - Hydrid bei Raumtemperatur gegenüber Luftkontakt völlig unkritisch. Eine Entzündung wurde selbst bei Feinstaub nicht beobachtet. Messungen mit Sauerstoff und Stickstoff zeigen, dass eine Reaktion mit diesen Gasen erst bei Temperaturen ab 250°C (O<sub>2</sub>) bzw 550°C (N<sub>2</sub>) mit deutlicher Geschwindigkeit stattfindet [Penzhorn91]. Nach Aktivierung des belüfteten Materials durch Evakuieren bei 480°C ist die ursprüngliche Aufnahmekapazität für Wasserstoff wieder hergestellt.

Erfahrungsberichte mit Uranstaub beschreiben dieses Material als reaktiv gegenüber Luftatmosphäre bei Raumtemperatur. Insbesondere metallischer Feinstaub neigt zur Selbstentzündung. Bei einem Versuch, in dem 5 g Uranmetallpulver in einem zuvor evakuierten Quarzglasbehälter belüftet wurde, stieg die Metalltemperatur auf 1000°C an, und das Pulver entflammte [Hutter87].

#### 4.2.7.4. Restinventare

Um das in Kap. 4.2.5 gemessene in ZrCo verbleibende Restinventar mit dem in Uran verbleibenden Inventar vergleichen zu können, wurden entsprechende Versuche mit einem

handelsüblichen Tritiumtransportbehälter mit Uran als Speichermaterial durchgeführt. Die Versuchsdauer waren die gleichen wie bei den Messungen mit dem ZrCo-Getterbett. Die Abbildungen 67 und 68 vergleichen die Ergebnisse der Ausheiz- und Spülversuche.

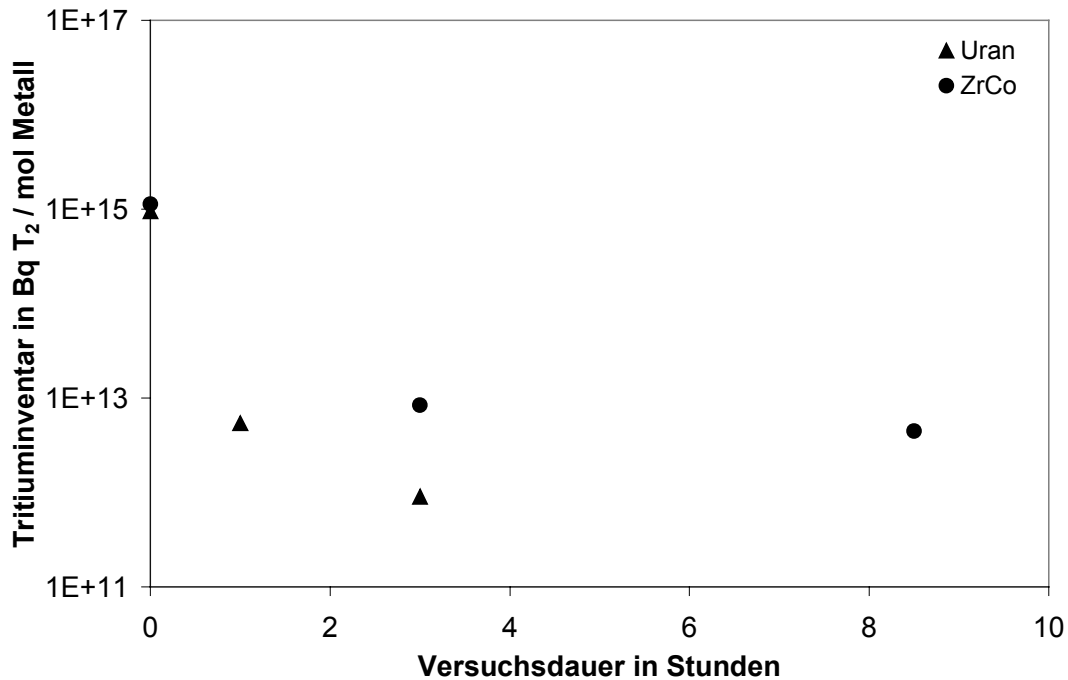


Abb. 67: Vergleich der verbleibenden Tritiuminventare in ZrCo und Uran in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

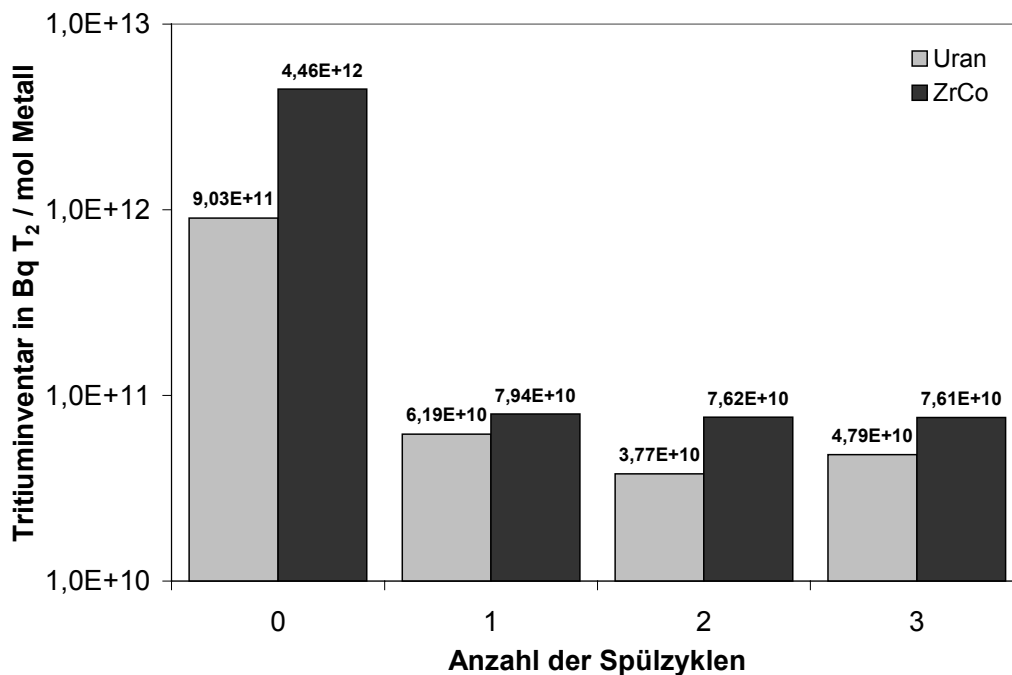


Abb. 68: Abnahme der Tritiuminventare in ZrCo und Uran durch Spülen mit Deuterium

Die kalorimetrisch ermittelten Inventardaten für Uran zeigen, dass bereits nach 3 Stunden Prozesszeit der von Ellefsen [Ellefsen88] ermittelte Wert um den Faktor 10 unterschritten wird. Das Inventar beträgt nur  $9.03\text{E}+11$  Bq  $\text{T}_2$  / mol Uran (Ellefsen :  $9,18\text{E}+12$  Bq  $\text{T}_2$  / mol Uran). Das Inventar in ZrCo ist nach 3 Stunden Prozesszeit 10 mal höher als in Uran.

Die Restinventare nach dem ersten Spülen sind für ZrCo und Uran nicht sehr verschieden. Weitere Spülzyklen bringen keine deutliche Reduzierung des Tritiuminventars. Auch diese Beobachtung spricht für die Vermutung, dass das verbleibende Inventar in den Wänden des Behälters gelöst ist und durch Isotopenverdünnung nur mit größter Mühe entfernt werden kann.



## 5. Diskussion

Im Folgenden sollen die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Eignung von ZrCo als Tritiumspeicher diskutiert werden.

Die Herstellung größerer Mengen hydrierbaren ZrCo-Pulvers gelingt problemlos. Das Gussteil einer Legierung aus jeweils 50% Zr und Co kann mit einer Drehmaschine zerspant werden. Die erzeugten Späne können nach ihrer Reinigung mit Azeton und der Entfernung des Oxidfilms an ihrer Oberfläche durch Ausheizen unter Vakuum hydriert werden.

Bereits beim ersten Hydriervorgang wird der maximale Gleichgewichtsumsatz erzielt. Er erreicht bei einer Gleichgewichtstemperatur von 300 K und einem Gleichgewichtsdruck von 75 mbar einen Wert von 90%. Da die Reaktion exotherm verläuft, steigt die Temperatur in der Getterschüttung an. Um die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch nicht zu stark zu verringern, ist bei der Konstruktion eines Getterbehälters für ausreichende Wärmeabfuhr zu sorgen.

Durch die Hydrierung zerfällt das Metall zu einem feinen Pulver. Nach 7 Hydrierzyklen ist das Material bereits so feinkörnig wie nach 50 Zyklen. Dies führt zu einer großen Reaktionsoberfläche, die im Hinblick auf eine rasche Reaktionskinetik mit Wasserstoff durchaus erwünscht ist. Die kleinsten gemessenen Partikeln haben einen charakteristischen Durchmesser von über 0,9  $\mu\text{m}$ . Ihre Rückhaltung durch Filter ist deshalb nicht kritischer als bei Uranstaub. Als Schüttdichte des in dieser Arbeit erzeugten ZrCo-Hydrids, wurde ein Wert von 2,6  $\text{g/cm}^3$  ermittelt. Das Volumen einer  $\text{ZrCoQ}_x$ -Schüttung ist somit ca. 3 mal größer als das Volumen von massivem ZrCo bei gleicher ZrCo-Masse. Eine  $\text{UH}_3$ -Schüttung hat jedoch ein 30 mal größeres Volumen als massives Uran gleicher Metallmasse. Im Gegensatz zu Uran, das ab 500°C einen schwer durchströmbaren Sinterkuchen bildet, konnte bei ZrCo bis 700°C keine unerwünschte Sinterung festgestellt werden.

Der Konzentrations-Druck-Verlauf des Systems  $\text{ZrCoQ}_x/\text{Q}_2$  bei Lagertemperatur (298 K) zeigt kein konstantes Druckniveau im Hydridbildungsbereich. Bei sehr niedriger Beladung ( $x=0,1$ ) beträgt der Gleichgewichtsdruck 8E-3 Pa (8E-5 mbar). Mit zunehmender Gasaufnahme steigt er flach an. Bei  $x=2,2$  beträgt er 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar). Der Bereich, in dem aus ZrCo durch Wasserstoffaufnahme vorwiegend  $\text{ZrCoQ}_x$  gebildet wird, endet im oberen Konzentrationsbereich bei ca.  $x=2,5$  und einem Druck von 10 Pa (0,1 mbar). Bei weiterer Wasserstoffzugabe steigt der Gasdruck bei nur geringer Konzentrationszunahme steil an. Unter diesen Bedingungen wird das Gas vorwiegend im Hydrid gelöst. Bei  $x=2,6$  beträgt der

Gasdruck bereits  $10^4$  Pa (100mbar). Für den sicheren Einschluss von Tritium ist ZrCo deshalb nur im Konzentrationsbereich bis  $x=2,2$  gut geeignet.

Eine Isotopenabhängigkeit der Gleichgewichtsisotherme bei Raumtemperatur konnte nicht festgestellt werden. Bereits frühere Arbeiten weisen darauf hin, dass ein bei höheren Temperaturen beobachtbarer Isotopieeffekt bei niedrigeren Temperaturen geringer wird oder sich sogar evtl. umkehrt.

Die Eigenschaft von ZrCo unter dem Einfluss hoher Temperatur und der Gegenwart von Wasserstoff in die beiden Phasen  $\text{ZrCo}_2\text{Q}_y$  und  $\text{ZrQ}_2$  zu disproportionieren, ist kein gravierender Nachteil. Bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  konnte keine Disproportionierung festgestellt werden. Bei  $340^\circ\text{C}$  sind erst nach 56 Stunden 3,5% des eingesetzten ZrCo disproportioniert. Der Gleichgewichtsdruck bei  $300^\circ\text{C}$  ist in einem weiten Konzentrationsbereich höher als 100 mbar und somit ausreichend hoch um durch Abpumpen des freigesetzten Gases mit entsprechenden Förderpumpen den Metallgetter gut entladen zu können. Selbst vollständig disproportioniertes ZrCo lässt sich durch Evakuieren bei  $470^\circ\text{C}$  innerhalb von 15 Stunden zu 100% regenerieren.

Protium disproportioniert das ZrCo etwas schneller als Deuterium. Diese Tatsache wird damit erklärt, dass für die Disproportionierungsreaktion mit Deuterium eine höhere Aktivierungsenergie benötigt wird als für die mit Protium.

Die mit Tritium gemessene Disproportionierungsgeschwindigkeit liegt zwischen der von Protium und Deuterium. Der Grund hierfür ist unklar. Für einen Einfluss auf den praktischen Einsatz ist der beobachtete Isotopeneffekt jedoch zu gering.

Ebenfalls gering ist der Isotopieeffekt bei der Desorption eines Isotopengemisches aus ZrCo. Beim Vergleich der Isotopenzusammensetzung im freigesetzten Gas mit der ursprünglich auf dem Metall gespeicherten, lässt sich eine leichte Anreicherung des schwereren Isotops in der Gasphase feststellen. Dieser Effekt ist sowohl bei der Desorption mit gleichzeitigem Abpumpen als auch ohne Einsatz von Prozesspumpen gemessen worden. Die Anreicherung betrug maximal 2,5%, bezogen auf die ursprünglich im Metall gebundenen Isotopenkonzentration.

Das nach Ausheizen und Evakuieren in ZrCo verbleibende Restinventar ist ca. 10 mal höher als die unter vergleichbaren Bedingungen in Uran verbleibende Restmenge. Es ist mit ca.  $2\text{E-}3$  mol  $\text{T}_2$  / mol ZrCo jedoch sehr gering. Um Tritiumspeicher nach ihrem Gebrauch

endlagergerecht zu konditionieren, kann das Restinventar durch Spülen mit nichtradioaktiven Wasserstoffisotopen weiter verringert werden. Die nach Spülen in ZrCo verbleibende Restmenge ist ähnlich groß wie das in Uran verbleibende Restinventar.

Sowohl ZrCo als auch ZrCo - Hydrid verhalten sich bei Raumtemperatur gegenüber Luftkontakt völlig unbedenklich. Eine Entzündung wurde im Gegensatz zu Uran selbst bei Feinstaub nicht beobachtet. Nach Aktivierung von belüftetem Material durch Evakuieren bei 480°C ist die ursprüngliche Aufnahmekapazität für Wasserstoff wieder hergestellt.

Bei Vergleichsmessungen unter identischen Bedingungen in einer technischen Anlage ist der Gleichgewichtsumsatz der Hydridbildung bei ZrCo geringer als bei Uran. Bei den Versuchen mit den Getterbetten im Tritiumlager des Tritiumlabors war das Verhältnis der pro mol Metall bzw. Metalllegierung gebundenen Wasserstoffmenge

$$\frac{\text{mol } Q_2}{\text{mol } U} : \frac{\text{mol } Q_2}{\text{mol } ZrCo} = \frac{1,41}{1,23} = 1,146$$

Da die Molmasse von Uran 238,03 g beträgt, die von ZrCo jedoch nur 150,15 g, ist das Verhältnis der pro Gramm Metall bzw. Metalllegierung gebundenen Wasserstoffmenge

$$\frac{\text{mol } Q_2}{\text{g } U} : \frac{\text{mol } Q_2}{\text{g } ZrCo} = \frac{5,92E-3}{8,19E-3} = 0,723$$

D.h. pro Gramm ZrCo kann 1,58 mal mehr Wasserstoff gespeichert werden als pro Gramm Uran.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bis zum Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes ist für ZrCo und Uran nahezu gleich.

Bei der Gasfreisetzung unterscheiden sich Uran und ZrCo deutlich. Die Temperatur für gleichen Gleichgewichtsdruck ist bei ZrCo niedriger als bei Uran, wird bei ZrCo also nach kürzerer Heizzeit erreicht. Bei gleichzeitigem Heizen des Getters und Abpumpen des freigesetzten Gases wird somit zuerst aus ZrCo Gas freigesetzt. Sobald der Gasdruck über dem Uran jedoch einer mit den vorhandenen Prozesspumpen abpumpbaren Gasmenge entspricht, ist die Freisetzungsrate aus Uran größer. Ist der Getter zu 100% seines Gleichgewichtsumsatzes bei Raumtemperatur beladen worden, ist bis zu einer Beladungsabnahme auf 27% der Desorptionsvorgang aus ZrCo schneller. Danach überwiegt die höhere Freisetzungsrate aus Uran. Bis dahin sind jedoch schon 73% des Anfangsinventars

freigesetzt. Bei einer Anfangsbeladung von 78% der Maximalbeladung erfolgt bis zu einer Beladungsabnahme auf 11% die Gasabgabe aus ZrCo schneller. Das bis dahin freigesetzte Inventar ist dann schon 85% des Anfangsinventars.

Aufgrund der bei dieser Arbeit in Laborversuchen und Experimenten in einem technischen Maßstab gewonnenen Erkenntnisse, erscheint ZrCo für den Einsatz als Tritiumspeicher im Storage and Delivers System (SDS) des International Thermonuclear Experimental Reactors (ITER) gut geeignet zu sein. Die im Vergleich zu Uran bestehenden Nachteile, wie der geringere Gleichgewichtsumsatz, der höhere und konzentrationsabhängige Gleichgewichtsdruck bei Raumtemperatur sowie die Neigung zum Disproportionieren, stellen keine Hinderungsgründe dar. Dem geringeren Gleichgewichtsumsatz sowie der Tatsache, dass der Gleichgewichtsdruck bei Raumtemperatur erst bei einer Beladung unterhalb  $x=2,2$  unter 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar) liegt, kann durch den Einsatz einer größeren ZrCo - Menge entgegnet werden. Deren Masse ist immer noch geringer als die von Uran. Der insgesamt höhere Gleichgewichtsdruck des Systems  $ZrCoQ_x/Q_2$  ist mit  $8E-3$  Pa ( $8E-5$  mbar) für  $x=0,1$  bis 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar) für  $x=2,2$  immer noch ausreichend gering. Die Gefahr der Tritiumpermeation durch die Behälterwand bei Raumtemperatur besteht nicht. Da die Lagerbehälter auch im SDS von ITER in 2. Hüllen eingebaut werden, ist eine Gefährdung durch Leckage der Behälter ausgeschlossen. Die Disproportionierung von ZrCo kann durch Abpumpen des freigesetzten Gases vermieden werden. Zudem lässt sich disproportioniertes Material mit vertretbarem Aufwand problemlos regenerieren. Deutliche Vorteile von ZrCo gegenüber Uran sind seine absolute Unempfindlichkeit gegenüber Luft bei niedriger Temperatur, die geringere Volumenzunahme bei der Herstellung einer  $ZrCoQ_x$ -Schüttung aus ZrCo-Metall sowie die Tatsache dass ZrCo nicht radioaktiv ist.

## **6. Meßfehler und Unsicherheiten**

### **Bestimmung der Gasmenge**

Bei den Versuchen zur Bestimmung von:

- Umsatz der Hydridbildung
- Gettergeschwindigkeit
- Freisetzungsgeschwindigkeit
- Isothermen bei Raumtemperatur
- Beweis der vollständigen Regenerierbarkeit

war die Ermittlung einer Gasmenge von Bedeutung. Diese erfolgte durch Messung von Gasdruck und Gastemperatur in einem kalibrierten Volumen. Der Fehler bei der Volumenkalibrierung kann mit maximal 0,5% angenommen werden. Druck und Temperatur wurden mit den in Kap. 4.1.3 spezifizierten Messgeräten bestimmt. Der Fehler der Gasmengenbestimmung kann somit als unter 1,5% angenommen werden.

### **Partikelgrößenverteilung**

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung in ZrCo-Pulver wurde das in Kap.4.1.6.1 beschriebene Laser-Streulicht-Verfahren angewandt. Denkbare Fehlerquellen hierbei sind:

- Agglomeration der Partikeln
- Abweichung der Partikelform von der idealen Kugelform
- Fehler bei der Probenahme aus der Pulverschüttung
- Einfluß der Pumpgeschwindigkeit auf das dispergierte Partikelkollektiv durch Schleppkräfte

Der mögliche Fehler der Messung kann bis zu 200% betragen.

### **Schüttvolumen**

Die Bestimmung des Schüttvolumens wird außer durch die Messung von Volumen und Masse der Schüttung auch durch die Probenahme aus dem Kollektiv und die Kompaktierung der Schüttung beeinflusst. Der Fehler der Bestimmung wird mit maximal 10% angenommen.

### **Ermittlung des Restinventars**

Die Ermittlung des Tritiuminventars in ZrCo und Uran wurde mit dem in Kap.4.1.6.3 beschriebenen Tritiumkalorimeter durchgeführt. Bei sorgfältiger Kalibrierung des Gerätes liegt der Messfehler unter 2% . Bei der hohen Empfindlichkeit des Gerätes muss schon der

Einfluss des in dem Strukturmaterial des Getterbehälters eindiffundierten Tritiums auf das Ergebnis berücksichtigt werden.

### **Isothermen bei Raumtemperatur**

Die Messung der Isothermen bei 298 K setzen eine genaue Messung niedriger Drücke voraus. Die zu diesem Zweck eingesetzten Präzisionsmanometer sind in Kap. 4.1.6.2 spezifiziert. Der Fehler durch Druckmessung kann mit max. 3% angenommen werden.

Ein Problem bei der Messung niedriger Drücke ist der Einfluss möglicher Leckagen im System. Die nachweisbare Leckrate des Systems beträgt  $10^{-9}$  mbarl/sec. Aufgrund der Volumina der eingesetzten Komponenten bedeutet dies ein möglicher Druckanstieg von bis zu  $1,4 \text{ E-5}$  mbar/Stunde. Bei einer Messzeit von 16 Stunden kann der Druckanstieg aufgrund von Leckagen bis zu  $2\text{E-4}$  mbar betragen.

Ein weiteres Problem bei der Messung von niedrigen Drücken tritt beim Einsatz von Tritium auf. Der bei den durchgeführten Messungen durch Zerfallshelium bedingte Druckanstieg liegt im Bereich von  $10^{-3}$  mbar/Stunde.

## 7. Literatur

- [Ache90] H.J. Ache, M. Glugla, E. Hutter, G. Jourdan, R.-D. Penzhorn, D. Röhrig, K. Schubert, H. Sebening, J.E. Vetter  
The Tritium Laboratory Karlsruhe: R&D work and laboratory layout  
Fusion Eng. Design 12, 331 (1990).
- [Barrow83] G.M. Barrow  
Physikalische Chemie: Lehrbuch für Chemiker, Verfahrenstechniker, Physiker ab 3. Semester  
Bohmann-Verlag, Wien (1983).
- [Bekris00] N. Bekris, U. Besserer, M. Sirch, R.-D. Penzhorn  
On the thermal stability of the zirconium/cobalt-hydrogen system  
Fusion Engineering and Design 49-50, 781-789 (2000).
- [Besserer92] U. Besserer, G. Jourdan, E. Hutter  
On the way to commissioning the Tritium Laboratory Karlsruhe (TLK)  
Fusion Technology, vol 2, pp. 1123-1127 (1992).
- [Besserer96] U. Besserer, J. Dehne, L. Dörr, M. Glugla, W. Hellriegel, T. Le, F. Schmitt, K.H. Simon, T. Vollmer, J. Wendel, R.D. Penzhorn  
Tritium Experience at the Tritium Laboratory Karlsruhe  
Fusion Technology 29, 1261 (1996).
- [BMWi99] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen  
BMWi-Dokumentation ISSN 0342-9288 (1999).
- [BMWi00] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
Energie Daten 2000  
Druckschrift der Öffentlichkeitsarbeit des BMWi, (2000).
- [Bowman75] R.C. Bowman et al.  
Proc. Symp. On Tritium Technology related  
to Fusion Reactor Systems p.89 (1975).
- [Buchner82] H. Buchner  
Energiespeicherung in Metallhydriden  
Innovative Energietechnik, Springer-Verlag Wien, New York (1982).
- [Carlson75] R.S. Carlson  
The uranium-tritium system - The storage of tritium  
Conf. Rad. Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Gatlinburg, Conf.-750989, Vol. IV, pp. 36-52 (1975).
- [Carstens81] D.H.W Carstens, W.R. David  
Proceedings of the Miami International Symposium  
on Metal Hydrogen Systems (1981)  
ed. By T.N. Veziroglu, p. 477.

- [Devillers89] M. Devillers, M. Sirch, S. Bredendiek-Kämper, R.-D- Penzhorn  
Characterization of the ZrCo-Hydrogen System in View of its Use for  
Tritium Storage  
Chem. Mater. 2, 255-262 (1990).
- [Devillers92] M. Devillers, M. Sirch, R.-D. Penzhorn  
Hydrogen induced disproportionation of the  
intermetallic compound ZrCo  
Chemistry of materials (1992) und  
Primärbericht KfK 03 07 02 P 37 B, 01/1992.
- [Devillers93] M. Devillers, M. Sirch and R.-D. Penzhorn  
Solubility of hydrogen and deuterium in ZrCo  
Journal of Nuclear Materials 207, 53 - 61, (1993).
- [Ellefsen88] R.E. Ellefsen, C.N. Lindsay, E.E. Johns  
Measurement and prediction of tritium holdup  
Fusion Technology, 14, 1036-1040 (1988).
- [Fiege92] A. Fiege (Redaktion)  
Tritium  
Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK-5055 (1992).
- [Flotow51] H. Flotow, B. Abraham  
Dissociation pressures of uranium hydride and uranium tritide  
ANL-WMM 759 (1951).
- [Hara96] M. Hara , K. Watanabe, T. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Okabe, K. Mori  
Isotope effect on disproportionation of ZrCo  
Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University,  
Vol. 16, pp. 69-79 (1996).
- [Harris70] I.R. Harris, D. Hussain, K.G. Barraclough,  
The constitution of the binary equiatomic alloys of Zr with Fe, Co and Ni  
Scr. Metall, 4, 305 - 308 (1970).
- [Hayashi92] T. Hayashi, J. Amano, K. Okuno, Y. Naruse  
Release behaviour of decay helium from zirconium-cobalt tritide  
Fusion Technology, 21, 845 (1992).
- [Heics92] A.G Heics, W.T. Shmayda  
Tritium ageing of zirconium cobalt  
Fusion Technology 21, 1030-1034 (1992).
- [Hering99] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer  
Physik für Ingenieure  
Springer Verlag Berlin (1999).



- [HGF96] Herrman von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren  
Kernfusion im Forschungsverbund  
Forschungsverbund Fusion der HGF (1996).
- [Hutter87] E.Hutter, P. Schira, J. Weinhold  
Pulverisierung, Sinterverhalten und Entsorgung von Uran im technischen  
Einsatz in Tritium-Reinigungsanlagen  
KfK-Primärbericht Nr.: 030703P01B (1987).
- [Irodova78] A.V. Irodova, V.A. Somenkov, S.S. Shilstein, L.N. Padurets,  
A.A. Chertkov  
Structure of  $\text{CoZrD}_3$   
Sov. Phys. Crystallogr. 23 (5), 591 – 592 (1978).
- [Irvine] S.J.C Irvine, I.R. Harris.  
The effect of induced disorder on the hydrogenation behaviour of the  
phase  $\text{ZrCo}$   
Journal of the Less-Common Metals, 74, 33 (1980).
- [KfK85] Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Technik für die Kernfusion  
Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK (1985).
- [Konishi95] S. Konishi, T. Nagasaki, K. Okuno  
Reversible disproportionation of  $\text{ZrCo}$  under high temperature and  
hydrogen pressure  
Journal of Nuclear Materials 223, 294 - 299, (1995).
- [Konishi86] S. Konishi, H. Yoshida, H. Ohno, T. Nagasaki, Y. Naruse  
Improvements on some tritium processing components  
Symp. On Fusion Blanket and Fuel Technology, Tokai, Japan (1986).
- [Kost80] M.E. Kost, L.N. Padurets, A.A. Chertkov, V.I. Mikheeva  
Dissociation isotherms in the  $\text{ZrNi-H}_2(\text{D}_2)$  and  $\text{ZrCo-H}_2(\text{D}_2)$  systems  
Russ. J. Inorg. Chem. 25, 471 (1980).
- [Lässer82] R. Lässer, K.-H. Klatt, P. Mecking, H. Wenzel  
Tritium in Metallen  
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich-Nr.1800 (1982).
- [Lässer89] R. Lässer  
Tritium and helium-3 in metals  
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1989).
- [Lässer2001] R. Lässer et al.  
The Storage and delivery System of the ITER Tritium Fuel Processing  
Plant  
Fusion Science and Technology 41 (3) (2002) 854-858.

- [Longhurst88] G.R. Longhurst,  
Pyrophoricity of tritium-storage bed materials  
Fusion Technol., 14, 750 (1988).
- [Nagasaki85] T. Nagasaki, S. Konishi, H. Katsuta , Y. Naruse  
A zirconium-cobalt compound as the material for  
a reversible tritiumgetter  
Fusion Technology, Vol.9 May 1986.
- [Ortmann85] M.S. Ortman, T.J. Warren, D.J. Smith  
Use of metal hydrides for handling tritium  
Fusion Technology 8, 2330 (1985).
- [Padurets77] L.N. Padurets, A.A Chertkov and V.I. Mikheeva  
Reaction of hydrogen with alloys of ZrNi and ZrCo-systems  
Russ. J. Inorg. Chem., 22, 1750 (1977).
- [Peblar66] A. Peblar, E.A. Gulbransen  
Thermochemical and structural aspects of the reaction of hydrogen  
with alloys and intermetallic compounds of zirconium  
Electrochem. Technol., 4, 211, (1966).
- [Pechin64] W.H. Pechin, D.E. Williams, W.L. Larsen  
Trans. Am. Soc. Met. 57, 464 (1964).
- [Penzhorn91] R.D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch  
Storage of tritium in ZrCo alloy: Effect of pre-exposure to impurities  
relevant to the fusion fuel cycle  
Journal of Nuclear Materials 179-181, 863-866 (1991).
- [Penzhorn93] R.-D. Penzhorn  
Tritium Storage  
Safety in Tritium Handling Technology:  
Proc. of an Eurocourse, Ispra, I, 28-30 (1993).
- [Prognos99] Prognos AG  
Die längerfristige Entwicklung der Energiemärkte im Zeichen von  
Wettbewerb und Umwelt  
Untersuchung im Auftrag des BMWi 561-5302 (1999).
- [Raeder81] J. Raeder et al.  
Kontrollierte Kernfusion  
Teubner Studienbücher Physik, B.G. Teubner Stuttgart (1981).
- [Schlappbach88] L. Schlappbach (ed.)  
Hydrogen in intermetallic compounds I  
Topics in Applied Physics, Vol.63, Springer-Verlag Berlin (1988).
- [Schira91] P. Schira, E. Hutter, G. Jourdan, R.-D. Penzhorn  
The Tritium Laboratory Karlsruhe: Laboratory design and equipment  
Fusion Eng. Design 18, 19-26 (1991).

- [Shmayda84] W.T. Shmayda, P. Mayer  
Uranium beds for temporary tritium storage  
Journal of the Less-Common Metals, 104, 239 (1984).
- [Shmayda90] W.T. Shmayda, A.G. Heics, N.P. Kherani  
Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage  
Journal of the Less-Common Metals, 162, 117-127 (1990).
- [Souers86] P.C. Souers  
Hydrogen properties for fusion energy  
University of California Press, Berkeley and Los Angeles (1986).
- [Veith89] H.-M. Veith (Hrsg.)  
Strahlenschutzverordnung 1989  
Bundesanzeiger Verlags-Ges. mbH., Köln (1989).
- [Vollmer95] T. Vollmer, U. Besserer, K. Borchert, J. Dehne, H. Dilger, L. Dörr,  
M. Glugla, W. Hellriegel, E. Hutter, R. Kraemer, R.-D. Penzhorn,  
B. Reinhard, D. Röhrig, K. Schubert  
Safety concept for the Tritium Laboratory Karlsruhe (TLK)  
Fusion Technology 28, 988 (1995).
- [Watanabe91] K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama, K. Hasegawa  
Zr-Ni alloys as candidate getter materials for tritium processing  
Fusion Eng. Design 18, 27 (1991).
- [Watanabe95] K. Watanabe et. al.  
Stability of ZrCo and ZrNi to heat cycles in hydrogen atmosphere  
Fusion Technology 28, 1437-1442 (1995).
- [Wicke62] E. Wicke, K. Otto  
Über das System Uran-Wasserstoff und die Kinetik der Uranhydridbildung  
Z. f. Phys. Chem. 31, 222-248 (1962)
- [Yamamoto89] T. Yamamoto, T. Yoneoka, S. Kokubo, M. Yamawaki  
Development of tritium processing material -  
A U-Zr alloy as a promising tritium storage material  
Fusion Eng. Design 7, 363 (1989).
- [Yamamoto90] T. Yamamoto, S. Tanaka, M. Yamawaki  
Hydrogen absorption/desorption properties of U<sub>2</sub>Ti  
Journal of the Nuclear Materials 170, 140 (1990).

## 8. Anhang

### 8.1 Tritiumdaten

#### 8.1.1 Umrechnung von Mengen und Volumenangaben für Tritium

mol	g	Bq	Ci	cm <sup>3</sup> (T <sub>0</sub> , P <sub>0</sub> )
1	6,0321	2,1460E+15	57999,8479	22410
1,6578E-01	1	3,5576E+14	9615,2	3715,12409
4,6599E-16	2,8109E-15	1	2,7027E-11	1,0443E-11
1,7241E-05	1,0400E-04	3,7000E+10	1	3,8638E-01
4,4623E-05	2,6917E-04	9,5760E+10	2,5881E+00	1

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$

$$P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

#### 8.1.2 Kerneigenschaften

Zerfallsart	T = <sup>3</sup> He + β <sup>-</sup> + ν
Halbwertszeit	12,3232 [a]
Zerfallskonstante λ	1,782 E -09 [s <sup>-1</sup> ]
Spezifische Aktivität	3,558 E 14 [Bq/g]
Mittlere β-Aktivität	5,685 [keV]
Maximale β-Aktivität	18,54 [keV]
Zerfallsenergiedichte	0,3240 [W/g]
Atomgewicht	3,0160497
Spin	1/2

## 8.2 Verwendete Abkürzungen und Symbole

A, B	Van't Hoff Parameter
ANA	Analytical System
BD	Bilanzierbehälter
$c$	Konzentration
CF	Conflat (Spezieller Flanschtyp in der Ultrahochvakuumtechnik)
D	Deuterium
FEAT	Fusion Energy Advanced Tokamak
$G$	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)
H	Protium
$H$	Enthalpie (kJ/mol)
$H^0$	Standartenthalpie (kJ/mol)
$H^\infty$	Enthalpie bei unendlicher Verdünnung (kJ/mol)
ISS	Isotope Separation System
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
$K_s$	Sievertskonstante ( $\text{Pa}^{-1/2}$ )
Me	Metall
$n$	Molzahl
n	Neutron
p	Druck (Pa oder mbar)
PLS	Prozessleitsystem
Q	Abkürzung für Wasserstoff (Protium, Deuterium oder Tritium)
R	Universelle Gaskonstante ( $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Temperaturmessung
RP	Druckmessung
S	Entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$S^{\text{nc}}$	Nichtkonfigurationsanteil der Entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$S^{\text{c}}$	Konfigurationsanteil der Entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$S^0$	Standartentropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$S^\infty$	Entropie bei unendlicher Verdünnung ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
SDS	Storage and Delivery System
$T$	Temperatur (K)
T	Tritium
TEP	Tokamak Exhaust Processing
TLK	Tritiumlabor Karlsruhe
TRS	Tritiumrückhaltesystem
UDH	Unterdruckhaltung
UTB	Urantritid-Behälter
V	Volumen (liter)
x	Verhältnis von Anzahl Wasserstoffatome zu Metallatome
$x_s$	Maximal mögliches Verhältnis von Anzahl Wasserstoffatome zu Metallatome
ZTS	Zentrales Tritiumrückhaltesystem
$\mu$	Chemische Potential (kJ)
$\alpha$ -Phase	Metallphase
$\beta$ -Phase	Hydridphase

## **Danksagung**

Zunächst möchte ich den Herren Prof. Dr. R. Brandt und Dr. R.-D. Penzhorn danken, die diese Arbeit ermöglichten.

Des weiteren danke ich meinen Kindern Simon, Meike und Manuel sowie im Besonderen meiner Ehefrau Elke. Ihr Verständnis, ihre moralische Unterstützung und die Entlastung bei familiären Pflichten waren für den Erfolg der Arbeit mit ausschlaggebend.

Abschließend danke ich dem Team des Tritiumlabors Karlsruhe für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der durchgeführten Experimente.